

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Albert CASSUTO

1^{re} THÈSE

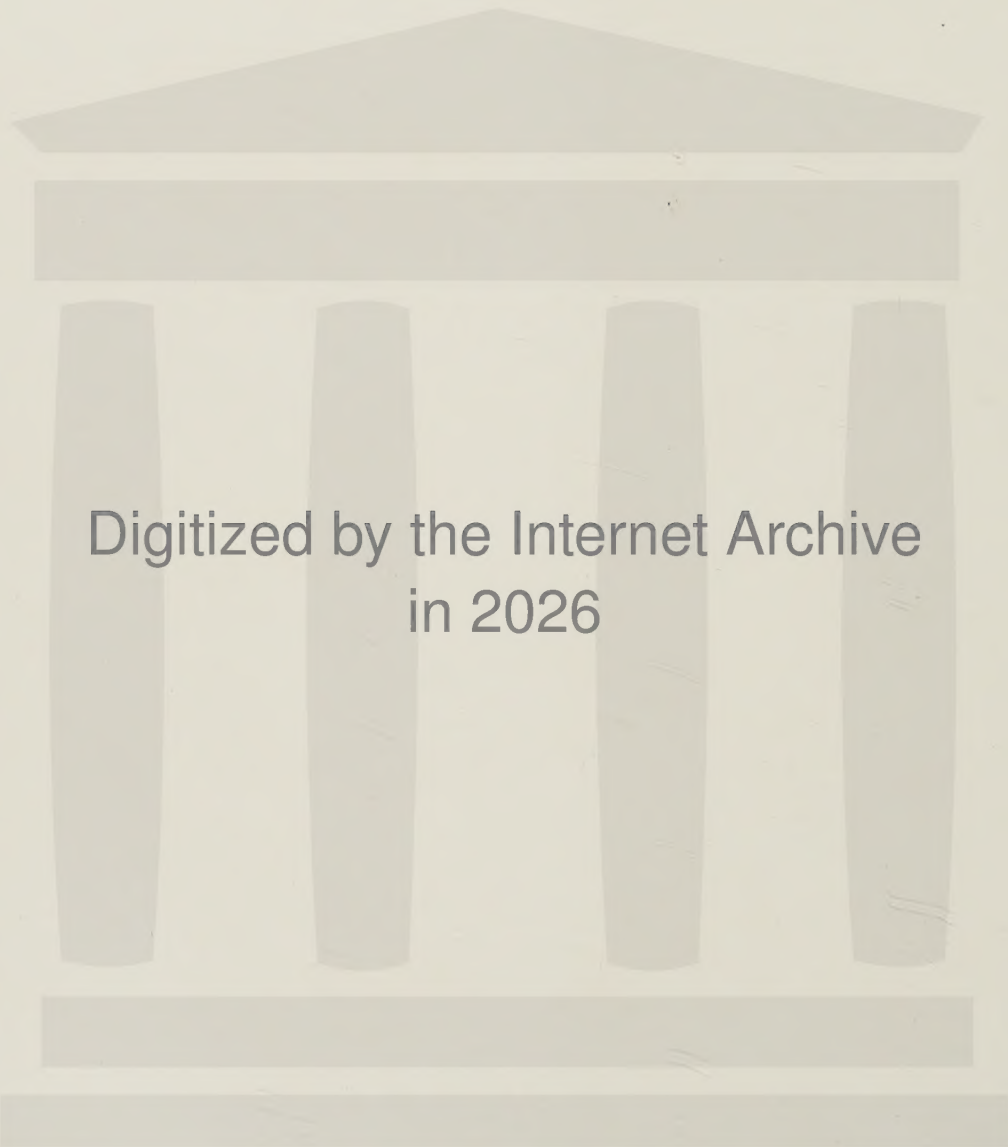
Analyse du fonctionnement des réacteurs cylindriques,
en régime moléculaire. Application à l'étude par spectrométrie de masse
des réactions des radicaux libres méthyle et éthyle.

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 6 Avril 1962 devant la Commission d'examen :

MM. J. BARRIOL	<i>Président</i>
X. DUVAL	} <i>Examineurs</i>
P. LE GOFF	
R. VIALARD	<i>Membre Invité</i>

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547403_0020

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Albert CASSUTO

1^{re} THÈSE

Analyse du fonctionnement des réacteurs cylindriques,
en régime moléculaire. Application à l'étude par spectrométrie de masse
des réactions des radicaux libres méthyle et éthyle.

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 6 Avril 1962 devant la Commission d'examen :

MM. J. BARRIOL	<i>Président</i>
X. DUVAL	} <i>Examineurs</i>
P. LE GOFF	
R. VIALARD	<i>Membre Invité</i>

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
<i>Doyen</i>	ROUBAULT.	
<i>Assesseur</i>	AUBRY.	
<i>Doyens honoraires</i>	CORNUBERT.	
	DELSARTE.	
	URION.	
	GUTTON.	
	CROZÉ.	
	RAYBAUD.	
	LAFFITTE.	
	LERAY.	
	JOLY.	
	LAPORTE.	
	EICHHORN.	
	CAPELLE.	
	GODEMENT.	
	DUBREIL.	
<i>Professeurs honoraires</i>	L. SCHWARTZ.	
	DIEUDONNÉ.	
	DE MALLEMANN.	
	LONGCHAMBON.	
	LETORT.	
	DODÉ.	
	GAUTHIER.	
	GOUDET.	
	OLMER.	
	CORNUBERT.	
	CHAPELLE.	
	GUÉRIN.	
	CHEVALLIER.	
<i>Maîtres de Confé. honoraires.</i> }	RAUX.	
	LIENHART.	
	URION	Chimie biologique.
	DELSARTE	Analyse supérieure.
	ROUBAULT.....	Géologie.
	VEILLET	Biologie animale.
	ÉCHEVIN.....	Botanique.
	BARRIOL.....	Chimie théorique.
	BIZETTE	Physique.
	GUILLIEN.....	Électronique.
	GIBERT	Chimie physique.
	HERVÉ.....	Calcul différentiel et intégral.
	LEGRAS	Mécanique rationnelle.
	DAVID	Chimie organique.
	BOLFA	Minéralogie.
<i>Professeurs</i>	NICLAUSE.....	Chimie.
	FAIVRE	Physique appliquée.
	AUBRY	Chimie minérale.
	DUVAL	Chimie.
	COPPENS.....	Radiogéologie.
	FRUHLING.....	Physique.
	LIONS	M. M. P.
	SUHNER	Physique expérimentale.
	HILLY	Géologie.
	LE GOFF	Génie chimique.
	CHAPON.....	Chimie biologique
	HÉROLD	Chimie industrielle.
	SCHWARTZ.....	Exploitation minière.
	GAYET	Physiologie.

<i>Professeurs</i>	MANGENOT	Phytopathologie.
	MALAPRADE	Chimie.
	HADNI	Physique.
	DELAMARE-	
	DEBOUTEVILLE.	Zoologie.
	BONVALET	Mécanique physique.
	M ^{me} ROIZEN	Physique.
	KERN	Minéralogie.
	BASTICK	Chimie.
	DUCHAUFOUR ..	Pédologie.
	N.	Chimie industrielle organique.
<i>Maîtres de conférences</i>	WERNER	Botanique.
	GARNIER	Agronomie.
	RÉGNIER	Physico-chimie.
	WEPPE	Minéralogie appliquée.
	BERNARD	Géologie.
	RENARD	Physique théorique et nucléaire.
	CONDÉ	Zoologie.
	GOSSE	Génie chimique.
	CHAMPIER	Physique.
	GAY	Chimie biologique.
	ROCCI	Géologie.
	VUILLAUME	Psychophysiologie.
	PLAN	Mécanique physique.
	M ^{me} BASTICK ..	Chimie M. P. C. (Épinal).
	GUDEFIN	Physique.
	MARI	Chimie (I. S. I. N.).
	LAFON	Physique (I. S. I. N.).
	HORN	Physique.
	EYMARD	Mathématiques (Propédeutique).
	CERF	Mathématiques générales.
	FRENTZ	Biologie animale.
<i>Secrétaire principal</i>	M ^{me} HERVÉ	Mathématiques (Propédeutique).
	N.	Paléontologie.
	N.	Physique M. P. C. (Épinal).
	N.	Mécanique physique (I. S. I. N.).
	CARON.	

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie de Masse, de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de M. le Professeur Le Goff.

Que mon Maître veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience. Je ne saurais trop le remercier pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail et l'aide matérielle qu'il m'a donnée dans la rédaction de ce mémoire. Je l'assure de ma gratitude pour la formation que j'ai pu acquérir sous sa bienveillante direction.

Je remercie M. le Professeur Barriol d'avoir accepté la Présidence de mon Jury d'examen et de m'avoir fait profiter, en maintes occasions, de ses précieux conseils.

J'exprime à M. le Professeur Duval ma reconnaissance pour les discussions auxquelles il m'a permis de participer, dans son Laboratoire, et pour avoir bien voulu être Membre de mon Jury.

Je remercie M. Viallard, Directeur de Recherches au C. N. R. S., d'avoir accepté d'être mon « Parrain » et d'avoir effectué un déplacement à Nancy, pour être Membre de mon Jury.

Une grande partie de ce travail n'aurait pu être menée à bien sans l'aide constante que m'a apportée M. Pentenero, Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Nancy. Les résultats qu'il m'a communiqués, de même que les nombreuses discussions que nous avons eues, m'ont permis d'aboutir dans mon travail. Je lui exprime ici ma profonde gratitude.

Je n'oublierai pas le concours que m'a apporté Mme Gudefin, Ingénieur au C. N. R. S., qui a monté et réparé les nombreux châssis électroniques nécessaires au fonctionnement d'un spectromètre de masse, de même que le travail considérable que M. Litaize, le personnel de l'Atelier de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy et M. Chanut ont bien voulu effectuer pour moi.

Je remercie enfin le C. N. R. S., la Faculté des Sciences de Nancy et l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy pour la bourse qui m'a été accordée et les moyens matériels qui ont été mis à ma disposition.

LABORATOIRE DE SPECTROMÉTRIE DE MASSE
(Professeur M. LE GOFF)
1, rue Grandville, Nancy

ANALYSE DU FONCTIONNEMENT DES RÉACTEURS CYLINDRIQUES EN RÉGIME MOLÉCULAIRE

APPLICATION A L'ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE DES RÉACTIONS DES RADICAUX LIBRES MÉTHYLE ET ÉTHYLE

Par

ALBERT CASSUTO

INTRODUCTION

L'étude des réactions de décomposition conduisant à la production de radicaux libres a subi un très grand développement dans ces dernières années. Parmi les méthodes d'analyse permettant de caractériser en phase gazeuse les radicaux libres formés, et d'étudier leurs propriétés, la spectrométrie de masse s'est avérée être un des moyens d'analyse les plus sensibles et les plus puissants. Si un grand nombre de radicaux libres a été étudié par cette méthode, depuis les travaux d'Elton (1) (2), il convient pourtant de remarquer que :

— Les méthodes de production utilisées ont été choisies de manière à obtenir des concentrations élevées en radicaux libres et dans cette mesure, la préférence a souvent été donnée à des décompositions photochimiques, mercuri-photosensibilisées, ou dues à des décharges électriques, plutôt qu'à des décompositions thermiques.

— Les radicaux libres formés ont donné lieu à des travaux importants sur leur potentiel d'apparition, ceci afin de déterminer des énergies de liaison, plutôt qu'à des travaux quantitatifs sur leur probabilité de recombinaison ou de réaction.

— Dans le cas de décompositions thermiques, un nombre relativement faible d'études a été consacré à des décompositions thermiques « hétérogènes » à la surface de solides.

On peut d'ailleurs distinguer dans les recherches de ces dernières années, deux techniques concernant ces réactions :

1° La première utilisée par Le Goff (3)-(8), Waldron (9), Robertson (10)-(13), peut être appelée la techni-

(1) G. C. ELTENTON, *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 403.

(2) G. C. ELTENTON, *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 455.

(3) P. LE GOFF, *J. Chim. Phys.*, 1953, 423.

(4) P. LE GOFF, *Thèse Nancy*, 1955.

(5) P. LE GOFF, *J. Chim. Phys.*, 1956, 369.

(6) P. LE GOFF, *J. Chim. Phys.*, 1956, 480.

(7) P. LE GOFF, *J. Chim. Phys.*, 1957, 3.

(8) P. LE GOFF et L. P. BLANCHARD, *Can. J. of Chem.*, 1957, **35**, 89.

(9) J. D. WALDRON, *Trans. Farad. Soc.*, 1954, **50**, 102.

(10) A. J. B. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1949, A **199**, 394.

(11) A. J. B. ROBERTSON, *Disc. Far. Soc.*, 1953, **14**, 115.

(12) A. J. B. ROBERTSON et D. J. FABIAN, *Trans. Far. Soc.*, 1957, **53**, 363.

(13) A. J. B. ROBERTSON, *Advances in mass spectrometry*, Londres, 1959.

que du filament chaud. La substance que l'on veut étudier se décompose à très basse pression, sur un filament chauffé, qui se trouve au voisinage immédiat de la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse. Les produits sont caractérisés, *y compris les radicaux libres* et les résultats quantitatifs de l'analyse permettent, en principe, de déterminer le mécanisme, les constantes de vitesse de la réaction de décomposition et éventuellement la probabilité de recombinaison des radicaux libres formés, au cours de chaque choc sur les parois.

Deux inconvénients sont inhérents à cette méthode :

a) Quelle que soit la nature du filament métallique, son activité catalytique n'est pas constante dans le temps, en raison semble-t-il, de dépôts de carbone. Dans la mesure où ce phénomène est mal connu et peut-être rapide, il entraîne des imprécisions dans la détermination des constantes de la réaction.

b) Les recombinaisons ou les réactions des radicaux libres peuvent avoir lieu sur le filament, l'enceinte en verre ou en quartz qui le contient et la chambre d'ionisation. La nature et la température de ces surfaces sont différentes. Les radicaux libres peuvent donc réagir avec des vitesses qui dépendent éventuellement de la paroi considérée.

²⁰ Ces inconvénients paraissent être supprimés partiellement dans une autre technique due à Hipple ⁽¹⁴⁾ et utilisée par Lossing ⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁹⁾, qui consiste à remplacer la surface réactive métallique par une paroi chauffée, en quartz. Dans la mesure où le quartz est un catalyseur de décomposition sans doute équivalent au carbone, les dépôts de carbone n'influencent plus la vitesse de la réaction, et les résultats deviennent reproductibles. Les gaz circulent sous basse pression dans un tube capillaire de quartz porté à température convenable, avant de pénétrer dans la chambre d'ionisation. Les radicaux libres formés peuvent donc réagir sur les parois du réacteur et de la chambre d'ionisation. Nous montrerons que le récipient qui précède le réacteur intervient aussi dans les réactions des radicaux libres.

On peut s'interroger sur l'absence de résultats quantitatifs dans ce dernier type de réacteur : les deux raisons suivantes peuvent vraisemblablement être proposées :

¹⁰ Le but des études n'était pas la réaction de décomposition, mais la production de radicaux libres en forte concentration, afin de déterminer certaines de leurs propriétés. Ceci nous semble particulièrement vrai pour Lossing et coll. qui en effet utilisèrent indifféremment des décompositions en régime homogène ou hété-

rogène, ou mercuriphotosensibilisées, afin d'étudier le potentiel d'apparition du nombre maximum de radicaux libres.

²⁰ Si l'étude théorique des réacteurs utilisés dans la première technique a été faite par Le Goff ⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾ et Robertson ⁽¹²⁾⁻⁽¹³⁾ c'est-à-dire dans le cas de réacteurs appelés « courts », parce que la concentration des différents constituants qui s'y trouvent peut être considérée comme uniforme dans tout le réacteur, il n'en va pas de même dans le cas des fours tubulaires longs, fonctionnant sous basse pression, pour lesquels les calculs n'étaient possibles jusqu'à présent qu'en régime « lent », c'est-à-dire lorsque le pourcentage des molécules décomposées était faible. Mais les travaux récents de Pentenero ⁽²³⁾⁻⁽²⁴⁾ permettent d'accéder à la connaissance des paramètres d'un réacteur cylindrique, qui conduisent aux valeurs des constantes de vitesse de décomposition des substances étudiées, et aux probabilités de recombinaison des radicaux libres formés.

Nous avons donc été conduit à reprendre l'étude théorique d'un tel réacteur, et à appliquer le résultat des calculs à la décomposition sur quartz, en régime hétérogène, de substances organiques simples comme le mercure diméthyle, le mercure diéthyle et le peroxyde de dibutyle tertiaire, qui conduisent à la production de radicaux libres simples comme le radical méthyle et le radical éthyle.

Dans une première partie, nous développerons donc l'étude proprement dite d'un réacteur cylindrique et nous donnerons les formules qui relient le rendement élémentaire de décomposition au rendement du réacteur, en supposant connus des paramètres géométriques que les calculs de Pentenero permettent d'obtenir.

Le résultat marquant de cette étude est qu'il se trouve, en régime dynamique stationnaire, des produits de la réaction de décomposition, *en amont du réacteur*.

Ce résultat permet de calculer, moyennant certaines approximations, le rendement de recombinaison des radicaux libres formés, à la sortie du réacteur.

Dans une deuxième partie, nous examinerons les résultats expérimentaux concernant les substances organiques étudiées, c'est-à-dire le mécanisme de décomposition et les valeurs des probabilités de décomposition de ces substances, en fonction de la température du réacteur, au cours de chaque choc sur la paroi de quartz, de même que la probabilité de disparition des radicaux méthyle et éthyle.

Dans une dernière partie, nous interpréterons l'ensemble des résultats et nous les comparerons avec ceux déjà obtenus par d'autres auteurs.

⁽¹⁴⁾ J. A. HIPPLE et A. LANGER, *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 121.

⁽¹⁵⁾ F. P. LOSSING et coll., *Can. J. of Chem.*, 1955, **33**, 861.

⁽¹⁶⁾ F. P. LOSSING et coll., *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 52.

⁽¹⁷⁾ F. P. LOSSING et coll., *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 348.

⁽¹⁸⁾ F. P. LOSSING et coll., *J. of Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 281.

⁽¹⁹⁾ F. P. LOSSING et coll., *J. of Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 519.

⁽²⁰⁾ P. LE GOFF, *J. Chim. Phys.*, 1954, 312.

⁽²¹⁾ P. LE GOFF, *J. Chim. Phys.*, 1956, 359.

⁽²²⁾ P. LE GOFF, *J. Chim. Phys.*, 1956, 380.

⁽²³⁾ A. PENTENERO, *Communication privée*.

⁽²⁴⁾ A. PENTENERO, *Génie Chimique*, avril 1962.

PREMIÈRE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTEURS CYLINDRIQUES EN RÉGIME DE KNUDSEN

CHAPITRE PREMIER

DÉFINITIONS. NOTATIONS. RÉSULTATS DE LA LITTÉRATURE

Régime de Knudsen ou « hétérogène »

On dit qu'une réaction se produit en régime de Knudsen ou « hétérogène », lorsque la pression de gaz dans un réacteur donné est suffisamment basse, pour que le libre parcours moyen des molécules soit supérieur aux dimensions moyennes du réacteur. Dans ces conditions, le nombre de chocs intermoléculaires dans la phase gazeuse, devient négligeable par rapport au nombre de chocs sur les parois du réacteur. Les réactions chimiques qui se produisent alors interviennent principalement à la paroi et sont appelées réactions « hétérogènes ».

Types de molécules dans un réacteur cylindrique

Considérons un réacteur cylindrique (fig. 1), dans lequel un gaz circule en régime de Knudsen, de l'extrémité haute pression vers l'extrémité basse pression. Nous appellerons ces extrémités *entrée* (surface (E)) et *sortie* (surface (S)).

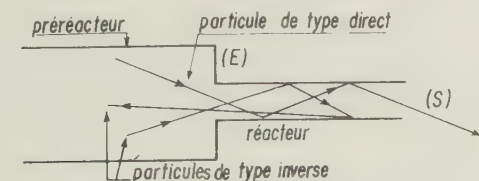


FIG. 1. — Trajets des molécules dans le réacteur.

Les molécules qui pénètrent dans le réacteur par l'« entrée », en provenant d'une enceinte située en

amont, que nous appellerons *préréacteur*, y subissent de multiples chocs et réflexions. Comme d'après les hypothèses de Clausing, lorsqu'une molécule subit un choc sur une paroi, elle est réfléchie avec une égale probabilité dans toutes les directions (loi du cosinus), certaines d'entre elles retournent dans le préréacteur. Nous pouvons donc distinguer dans les molécules qui quittent le préréacteur, deux classes :

— celles des molécules de type *direct* (qui ne reviennent pas dans le préréacteur) ;

— celles des molécules de type *inverse* (qui reviennent dans le préréacteur).

A ces deux classes, on peut associer un trajet *direct* et un trajet *inverse*, dans le réacteur, au cours desquels, les nombres moyens de chocs subis sur les parois, avant de sortir, en aval ou en amont du réacteur, sont différents. Nous appellerons *transparence*, Φ , la probabilité pour qu'une molécule soit de type « direct », en remarquant que Φ est identique au coefficient de Clausing pour les tubes cylindriques ⁽²⁵⁾.

Nombres moyens de chocs en l'absence de réaction chimique. — Considérons des molécules *inertes* chimiquement. Elles subissent sur les parois du réacteur, des nombres de chocs, que nous désignerons par $\bar{v}_i$ pour les molécules de type « direct », et par $\bar{v}_i^+$ pour les molécules de type « inverse ». A ces nombres de chocs pour les molécules envisagées individuellement, sont associées des probabilités $P_{\bar{v}_i}^+$, $P_{\bar{v}_i^+}$ de subir $\bar{v}_i$ ou $\bar{v}_i^+$, chocs. On peut donc définir les nombres moyens de chocs subis par les molécules « inertes », de type direct ou inverse, par :

(25) S. DUSHMAN, *Vacuum Technique*, Wiley and Sons, 1958.

$$A-I-1 \left\{ \begin{array}{l} \vec{v}_{im} = \sum_i \vec{v}_i \cdot P_{v_i}^{\rightarrow} / \sum_i P_{v_i}^{\rightarrow} \quad \text{avec} \quad \sum_i P_{v_i}^{\rightarrow} = 1, \\ \leftarrow{v}_{im} = \sum_i \leftarrow{v}_i \cdot P_{v_i}^{\leftarrow} / \sum_i P_{v_i}^{\leftarrow} \quad \text{avec} \quad \sum_i P_{v_i}^{\leftarrow} = 1. \end{array} \right.$$

Transréacteur et rétroréacteur. Nombres moyens de chocs dans le cas d'une réaction chimique. —

Les réactions qui se produisent à la paroi peuvent être des réactions de molécules ou de radicaux libres. Nous désignerons donc indifféremment, par *particule*, une molécule ou un radical libre. Si une particule peut réagir dans le réacteur, il sort par les surfaces (E) et (S), des particules qui n'ont pas réagi, et des produits de la réaction. Mais comme les raisonnements portent sur un grand nombre de particules, on peut admettre pour la commodité des calculs que sur le nombre de particules qui rentrent dans le réacteur, la fraction Φ est de type direct, et la fraction $1 - \Phi$ est de type inverse. Le sort des produits formés ne dépend plus alors de la nature des produits, mais du type de la particule qui leur a donné naissance. Une particule de type « direct » qui réagit, par exemple, donne des produits de type « direct ». Dans ces conditions, le cylindre se comporte comme un ensemble de deux réacteurs chimiques *fictifs et distincts* :

— Un *transréacteur*, associé aux particules de type direct, pour lequel les produits de la réaction sortent par la surface (S).

— Un *rétroreacteur*, associé aux particules de type « inverse », pour lequel les produits de la réaction ressortent par la surface (E). $\vec{v}_{im}$ et $\leftarrow{v}_{im}$ peuvent alors être considérés comme les nombres moyens de chocs subis sur les parois du « transréacteur » et du « rétroreacteur » fictifs, par des particules inertes.

Si une réaction chimique peut avoir lieu, il devient nécessaire de définir trois nouveaux nombres de chocs, pour le « transréacteur » et le « rétroreacteur ». Considérons en effet, une particule réactive de type direct par exemple. Elle peut :

— sortir du transréacteur sans avoir réagi, après avoir subi $\vec{v}_s$ chocs (s signifiant sans réaction), la probabilité pour qu'elle sorte après $\vec{v}_s$ chocs, sans avoir réagi étant $P_{v_s}^{\rightarrow}$;

— réagir dans le transréacteur après $\vec{v}_a$ chocs (a signifiant au moment de la réaction), la probabilité pour qu'elle réagisse après $\vec{v}_a$ chocs étant $P_{v_a}^{\rightarrow}$, et donner naissance à des « produits » qui subissent $\vec{v}_p$ chocs (p signifiant produits), la probabilité pour les produits de subir $\vec{v}_p$ chocs étant $P_{v_p}^{\rightarrow}$.

Les nombres moyens de chocs des particules qui ne

réagissent pas, des particules qui réagissent, au moment de la réaction, et des « produits » sont définis par :

$$\begin{array}{l} A-I-2 \left\{ \begin{array}{l} \vec{v}_{sm} = \sum_s P_{v_s}^{\rightarrow} \cdot \vec{v}_s / \sum_s P_{v_s}^{\rightarrow} \\ \leftarrow{v}_{sm} = \sum_s \leftarrow{v}_s \cdot P_{v_s}^{\leftarrow} / \sum_s P_{v_s}^{\leftarrow} \end{array} \right. \\ A-I-3 \left\{ \begin{array}{l} \vec{v}_{am} = \sum_a P_{v_a}^{\rightarrow} \cdot \vec{v}_a / \sum_a P_{v_a}^{\rightarrow} \\ \leftarrow{v}_{am} = \sum_a \leftarrow{v}_a \cdot P_{v_a}^{\leftarrow} / \sum_a P_{v_a}^{\leftarrow} \end{array} \right. \\ A-I-4 \left\{ \begin{array}{l} \vec{v}_{pm} = \sum_p P_{v_p}^{\rightarrow} \cdot \vec{v}_p / \sum_p P_{v_p}^{\rightarrow} \\ \leftarrow{v}_{pm} = \sum_p \leftarrow{v}_p \cdot P_{v_p}^{\leftarrow} / \sum_p P_{v_p}^{\leftarrow} \end{array} \right. \end{array}$$

Dans ces relations, $\sum_s P_{v_s}^{\rightarrow}$, $\sum_s P_{v_s}^{\leftarrow}$ représentent les probabilités pour qu'une particule ne réagisse pas dans le transréacteur ou dans le rétroreacteur, $\sum_a P_{v_a}^{\rightarrow}$, $\sum_a P_{v_a}^{\leftarrow}$, les probabilités pour qu'une particule réagisse, de même que $\sum_p P_{v_p}^{\rightarrow}$, $\sum_p P_{v_p}^{\leftarrow}$. Il est implicite que les nombres moyens de chocs $\vec{v}_{sm}$ et $\leftarrow{v}_{sm}$ soient inférieurs à $\vec{v}_{im}$ et $\leftarrow{v}_{im}$, car les particules qui subissent un grand nombre de chocs ont une probabilité élevée de réagir, et n'interviennent plus dans le calcul de $\vec{v}_{sm}$, $\leftarrow{v}_{sm}$. Nous verrons plus loin la relation qui lie les nombres de chocs dans chacun des réacteurs.

Rendement élémentaire de réaction. Rendements moyens et global

— Le *rendement élémentaire de choc* b est la probabilité qu'a une particule de réagir, au cours de chaque choc sur les parois du réacteur. Dans la mesure où nous ne nous intéresserons dorénavant qu'aux réactions du 1^{er} ordre, nous admettrons que b est constant tout le long du réacteur.

Les *rendements moyens* du transréacteur et du rétroreacteur, $\vec{B}$ et $\leftarrow{B}$, sont les probabilités qu'ont les particules, de type direct ou inverse, de réagir, avant de sortir par (S) et (E).

Le *rendement global* du réacteur B , est la probabilité que possède une molécule de réagir, avant de sortir par (S), en régime stationnaire.

Nous verrons plus loin que B est différent de $\vec{B}$, car en régime stationnaire, des produits de la réaction se trouvent dans le préréacteur.

Relations entre les nombres de chocs

Les nombres moyens de chocs en l'absence de réaction, doivent être égaux aux nombres moyens de chocs de l'ensemble des particules réactives et des « produits », dans le cas d'une réaction. Ceci s'exprime par les relations :

$$A-I-5 \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{v}_{im} = \vec{v}_{sm}(1 - \vec{B}) + \vec{B}(\vec{v}_{am} + \vec{v}_{pm}) \\ \leftarrow v_{im} = \leftarrow v_{sm}(1 - \leftarrow B) + \leftarrow B(\leftarrow v_{sm} + \leftarrow v_{pm}) \end{array} \right.$$

Mais par définition :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - \vec{B} = \sum \vec{P}_{\vec{v}_s} \\ \vec{B} = \sum \vec{P}_{\vec{v}_a} = \sum \vec{P}_{\vec{v}_p} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} 1 - \leftarrow B = \sum \leftarrow P_{\leftarrow v_s} \\ \leftarrow B = \sum \leftarrow P_{\leftarrow v_a} = \sum \leftarrow P_{\leftarrow v_p} \end{array} \right.$$

et donc :

$$A-I-6 \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum \vec{P}_{\vec{v}_i} \cdot \vec{v}_i = \sum \vec{P}_{\vec{v}_s} \cdot \vec{v}_s + \sum \vec{P}_{\vec{v}_a} \cdot \vec{v}_a + \sum \vec{P}_{\vec{v}_p} \cdot \vec{v}_p \\ \sum \leftarrow P_{\leftarrow v_i} \cdot \leftarrow v_i = \sum \leftarrow P_{\leftarrow v_s} \cdot \leftarrow v_s + \sum \leftarrow P_{\leftarrow v_a} \cdot \leftarrow v_a + \sum \leftarrow P_{\leftarrow v_p} \cdot \leftarrow v_p \end{array} \right.$$

Résultats acquis par d'autres auteurs

A. — Résultats de P. Le Goff et de A. J. B. Robertson. — Dans un travail déjà cité ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾, Le Goff a présenté une classification des réacteurs hétérogènes, dans laquelle il distingue les réacteurs « courts » et « longs », les premiers étant tels que la concentration des substances soit identique en tout point, en régime dynamique stationnaire. Ces deux types de réacteurs

sont dits fonctionner en régime « lent », lorsque la concentration des molécules initiales est pratiquement inchangée, malgré la présence d'une réaction chimique, et en régime « rapide », lorsque cette concentration varie. Si les calculs de P. Le Goff lui ont permis d'aboutir, de même que Robertson, à la connaissance du rendement d'un réacteur « court », dans tous les régimes, le calcul des nombres moyens de chocs et des rendements, tels que nous venons de les définir pour un réacteur cylindrique, s'est avéré impossible par sa méthode. En régime lent, Le Goff démontra pourtant, que le rendement d'un réacteur devait se mettre sous la forme :

$$B = K \cdot b.$$

B. — Résultats de Pentenero. — Dans des travaux récents ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾, Pentenero a mis au point une méthode d'étude directe des réacteurs cylindriques, qui permet d'obtenir toutes les grandeurs que nous venons de définir. Elle consiste à simuler le trajet des particules, à l'intérieur du réacteur, grâce à l'utilisation d'une calculatrice électronique. Malheureusement, ses résultats manquent de précision, si l'on veut connaître les rendements du transréacteur et du rétro-réacteur, en fonction du rendement élémentaire de choc b , pour des réacteurs très « longs ». La précision est en effet limitée par le nombre de particules dont la calculatrice peut examiner le « sort », dans un temps raisonnable. Ce nombre était, par exemple, de 2 000, pour un temps de fonctionnement de 3 heures, dans le cas de notre réacteur, de longueur « réduite » $l/r = L = 25$, dont la transparence était de l'ordre de 10 p. 100. Il sortait du réacteur 200 particules de type direct. En admettant que ces 200 particules réagissent, l'erreur absolue sur le rendement B resterait égale à environ $\pm \sqrt{200}$, si l'on admet une loi de Poisson pour la distribution des particules de type direct.

Nous avons donc recherché une méthode de calcul de ces rendements, à partir de ceux des résultats de Pentenero qui sont déterminés avec une bonne précision. Ces résultats sont les nombres de chocs dans le transréacteur et le rétro-réacteur, ainsi que leur distribution.

CHAPITRE II

RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION. CALCULS DES RENDEMENTS

Objet du chapitre. — Les particules qui entrent dans le réacteur tubulaire proviennent généralement d'un « préréacteur », c'est-à-dire d'une enceinte alimentée à partir d'un réservoir à pression constante, et évacuée par une tubulure annexe (fig. 2).

Nous nous proposons de calculer la fraction non décomposée, $1 - B$, de molécules M , à la sortie du réac-

teur, lorsque la réaction de décomposition a lieu avec un rendement de choc b , au cours de chaque choc sur les parois du réacteur. On conçoit qu'en raison de l'existence des particules de type inverse, des produits formés peuvent revenir dans le préréacteur pour s'y accumuler et y former, en régime stationnaire une concentration non négligeable. Le rendement *global*, B , du réacteur

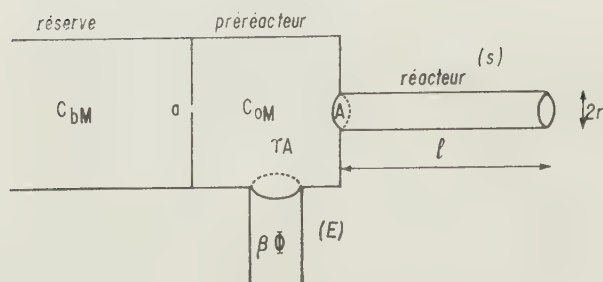


FIG. 2. — Schéma du réacteur, du préreacteur et du réservoir.

dépend donc, dans le cas général, non seulement de celui du transréacteur, $\vec{B}$, mais aussi de celui du rétro-réacteur, $\overleftarrow{B}$.

Nous calculerons dans une première étape, ces deux rendements, $\vec{B}$ et $\overleftarrow{B}$, puis nous calculerons le rendement global B , dans le cas limite, de grande importance pratique (et utilisé dans notre montage expérimental), où le préreacteur est seulement évacué à travers le réacteur. On remarquera que, dans le cas limite opposé, c'est-à-dire lorsque la vitesse de pompage du circuit annexe est infiniment plus grande que celle du réacteur, les particules de type inverse ne s'accumulent pas dans le préreacteur, et le rendement B est identique à celui, $\vec{B}$, du transréacteur. Nous donnerons enfin, les résultats des calculs, dans le cas général.

I. — Rendements du « transréacteur » et du « rétro-réacteur »

Considérons une molécule M , de type direct, par exemple. La probabilité qu'elle a de ne pas avoir réagi, après le 1^{er} choc, est $(1 - b)$; après $\vec{v}$ chocs $(1 - b)^{\vec{v}}$. Mais à ces probabilités, nous devons associer celle pour qu'une molécule subisse $\vec{v}$ chocs avant de sortir, $P_{\vec{v}}$. La probabilité moyenne de sortir du transréacteur, sans avoir réagi, devient :

$$\sum_{\vec{v}} (1 - b)^{\vec{v}} \cdot P_{\vec{v}} = 1 - \vec{B}.$$

Mais $P_{\vec{v}}$ est la probabilité pour qu'une molécule sorte, après $\vec{v}$ chocs, indépendamment de toute réaction. On peut donc écrire :

$$1 - \vec{B} = \sum_{\vec{v}} (1 - b)^{\vec{v}} \cdot P_{\vec{v}} \quad \text{avec} \quad 1 = \sum_{\vec{v}} P_{\vec{v}},$$

mais :

$$\begin{aligned} (1 - b)^{\vec{v}} &= e^{\vec{v} \cdot \text{Log}(1-b)} \\ &= 1 + \vec{v} \cdot \text{Log}(1-b) + [\vec{v} \cdot \text{Log}(1-b)]^2 / 2! \dots \end{aligned}$$

et donc :

$$\vec{B} = -\text{Log}(1-b) \sum_{\vec{v}} \vec{v} \cdot P_{\vec{v}} - [\text{Log}(1-b)]^2 \sum_{\vec{v}} \vec{v}^2 \cdot P_{\vec{v}} / 2! \dots$$

Les sommes représentent les moyennes d'ordre 1, 2, 3, ... des nombres de chocs, ce qui entraîne :

$$\text{A-II-I} \quad \begin{cases} \vec{B} = -\text{Log}(1-b) \cdot \vec{v}_{im} - [\text{Log}(1-b)]^2 (\vec{v}_i^2) / 2! \dots \\ \overleftarrow{B} = -\text{Log}(1-b) \cdot \overleftarrow{v}_{im} - [\text{Log}(1-b)]^2 (\overleftarrow{v}_i^2) / 2! \dots \end{cases}$$

Dans le cas du régime lent, nous retrouvons bien les formules données par Le Goff :

$$\vec{B} = \vec{v}_{im} \cdot b \quad \overleftarrow{B} = \overleftarrow{v}_{im} \cdot b.$$

II. — Concentration stationnaire des molécules non décomposées dans le préreacteur (sans pompage annexe)

Schématisons le réacteur par un tube de longueur l , de rayon r (longueur « réduite » $L = l/r$), précédé d'un préreacteur, dans lequel en régime stationnaire, en l'absence de décomposition, la concentration des molécules M est C_{0M} (préreacteur assimilé à un réacteur court) (fig. 2). Les molécules pénètrent dans le préreacteur par un trou en paroi mince, d'aire a (fuite moléculaire), où la concentration est C_{bM} . Appelons A l'aire d'une section du réacteur et $\vec{V}_M$, la vitesse d'agitation thermique des molécules M . On peut montrer qu'en l'absence de décomposition :

— Si à un niveau quelconque du réacteur, on distingue les molécules de type direct et inverse, la concentration des premières est constante, le long du réacteur, et égale à $C_{0M} \cdot \Phi$, et celle des secondes est égale à $C_{0M} \cdot \Phi \cdot 3(l - x) / 8r$. En particulier, à l'entrée du réacteur, le nombre de chocs par seconde reçu par la surface (E) est $A \cdot C_{0M} \cdot \vec{V}_M / 4$ et correspond à $C_{0M} \cdot \Phi$ molécules de type direct et $C_{0M}(1 - \Phi)$ molécules de type inverse.

— Les variations de température du réacteur ne modifient pas le débit, en nombre de molécules par seconde, de l'ensemble de l'installation si la conductance⁽²⁵⁾ du réacteur est grande par rapport à celle de la fuite a . On peut donc poursuivre les calculs, en considérant que toute l'installation est à la même température.

Lorsque la réaction de décomposition peut se produire, dans le transréacteur et le rétro-réacteur, le réacteur fonctionnant en régime dynamique, et débouchant dans une enceinte où la pression est négligeable, la concentration dans le récipient de réserve restant inchangée, le nombre de molécules qui rentrent par seconde

dans le préréacteur, en provenant du réservoir, est aussi inchangé. On a donc :

$$(\dot{N}_M)_0 = C_{bM} \cdot \bar{V}_M \cdot a/4.$$

En l'absence de réaction chimique on écrirait :

$$\begin{aligned} (\dot{N}_M)_0 &= C_{bM} \cdot \bar{V}_M \cdot a/4 = C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi/4 \\ &= C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A/4 - C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A(1 - \Phi)/4 \end{aligned}$$

en exprimant le fait qu'il sort par la surface (E), $C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A/4$ molécules par seconde, qu'il revient $C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A(1 - \Phi)/4$ molécules de type inverse et qu'il s'établit un régime stationnaire. Si la réaction peut se produire, une fraction $\bar{B}$ des molécules de type inverse ne revient pas dans le préréacteur, et l'équation précédente devient :

$$C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A/4 = C_M \cdot \bar{V}_M \cdot A/4 - C_M \bar{V}_M A(1 - \Phi)(1 - \bar{B})/4$$

ce qui donne :

$$\text{A-II-2} \quad C_M/C_{0M} = \Phi/[\Phi + (1 - \Phi)\bar{B}]$$

En régime stationnaire, la concentration des molécules M est abaissée dans le préréacteur, dès que la réaction chimique se produit. Cet abaissement est d'autant plus notable que le réacteur est plus long, pour un rendement de rétroreacteur donné. En effet, représentons l'abaissement relatif de concentration par $1 - \alpha$:

$$\text{A-II-3} \quad C_M/C_{0M} = 1 - \alpha$$

qui s'écrit approximativement :

$$\text{A-II-4} \quad 1 - \alpha = C_M/C_{0M} = 1/[1 + \bar{B} \cdot 3l/8r],$$

car une valeur approchée de Φ est $8r/[3l + 8r]$ ⁽²⁵⁾. La figure 3 indique comment varie $1 - \alpha$ en fonction de la longueur « réduite » $L = l/r$, à $\bar{B}$ constant.

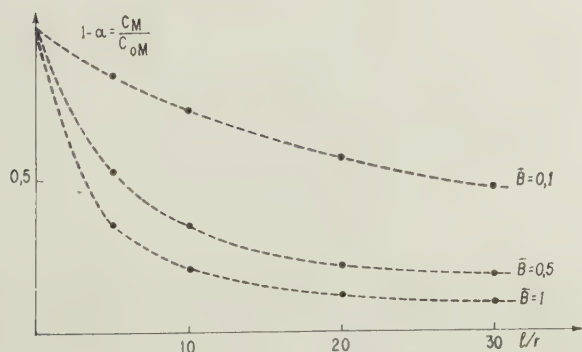


FIG. 3. — Variations de $1 - \alpha$ avec la longueur réduite du réacteur.

III. — Rendement global du réacteur (sans pompe annexe)

Lorsque l'on connaît la concentration stationnaire de molécules M, non décomposées, dans le préréacteur, le nombre de molécules M qui sortent par seconde du réacteur, se déduit immédiatement. En effet, il sort du préréacteur, par seconde, $C_M \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi/4$ molécules M de type direct, qui ont la probabilité $1 - \bar{B}$ de ne pas se décomposer, avant de sortir du transréacteur. Il sort donc du réacteur, en régime stationnaire :

$$\begin{aligned} \dot{N}_M &= C_M \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi(1 - \bar{B})/4 = C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A \\ &\cdot (1 - \bar{B})\Phi^2/[\Phi + (1 - \Phi)\bar{B}] \text{ 4 molécules M par seconde.} \end{aligned}$$

En l'absence de réaction chimique, il sortirait :

$$(\dot{N}_M)_0 = C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi/4.$$

On en déduit :

$$\text{A-II-5} \quad B = [(1 - \Phi)\bar{B} + \Phi\bar{B}]/[\Phi + (1 - \Phi)\bar{B}]$$

Cette formule montre clairement que B est toujours supérieur à $\bar{B}$.

IV. — Cas général

Appellons γA , la surface de l'orifice de pompe, $\beta\Phi$ la transparence de la canalisation qui suit cet orifice et joint le préréacteur à la pompe (de vitesse de pompe grande par rapport à celle de la canalisation). $\gamma\beta$ est la vitesse de pompe de ce circuit, comparée à celle du réacteur.

Des calculs analogues conduisent alors à :

$$\text{A-II-6} \quad C_M/C_{0M} = \Phi(1 + \gamma\beta)/[\Phi(1 + \gamma\beta) + (1 - \Phi)\bar{B}]$$

et :

$$\text{A-II-7} \quad B = [(1 - \Phi)\bar{B} + \Phi\bar{B}(1 + \gamma\beta)]/[\Phi(1 + \gamma\beta) + (1 - \Phi)\bar{B}].$$

Un pompage annexe peut donc augmenter la fraction non décomposée dans le préréacteur. A la limite, si $\gamma\beta$ devient infiniment grand, cette fraction tend vers 1 comme nous l'avions prévu, et le rendement B tend vers $\bar{B}$. Malheureusement, les paramètres de notre réacteur ne nous ont permis d'utiliser cette méthode que d'une manière qualitative, car une augmentation notable de la fraction non décomposée nécessitait une vitesse de pompe annexe trop élevée.

Remarque. — Les formules précédentes montrent que le volume du préréacteur n'intervient pas. Elles s'appliquent donc encore, lorsque le préréacteur n'existe plus, c'est-à-dire lorsque le réacteur est directement raccordé au récipient de réserve de gaz, par un trou d'aire a (a petit devant A).

CHAPITRE III

**NOMBRES MOYENS DE CHOCS EN FONCTION DE LA LONGUEUR RÉDUITE DU RÉACTEUR.
APPLICATION QUALITATIVE AUX VARIATIONS DU RENDEMENT GLOBAL DE DÉCOMPOSITION.
APPLICATION QUANTITATIVE A LA DÉTERMINATION DU RENDEMENT
POUR UN RÉACTEUR DE LONGUEUR RÉDUITE ($l/r = 25$)**

Objet du chapitre. — Nous donnerons tout d'abord les résultats de Pentenero ⁽²³⁾ sur les nombres moyens de chocs, et nous en déduirons des résultats qualitatifs sur les variations du rendement global, B . Le calcul de B , en fonction de b , sera effectué pour le réacteur utilisé dans notre montage expérimental ($l/r = 25$).

**I. — Nombres moyens de chocs.
Transparence**

En fonction de la longueur réduite du réacteur, Pentenero obtient les résultats suivants ⁽²³⁾, que nous pouvons compléter par les valeurs de Φ et $1 - \Phi$ d'après Clausius, et par celles de la fonction $y \equiv \Phi \vec{v}_{im} + (1 - \Phi) \overleftarrow{v}_{im}$, qui intervient dans les calculs.

TABLEAU A-III-1

L	1	2	3	4	5	6	25
$\vec{v}_{im}$	0,7	1,8	3,2	4,9	6,8	9,4	123
$\overleftarrow{v}_{im}$	1,6	2,26	2,9	3,55	4,3	5	17,4
$P_{\vec{v}_{i=0}}$	0,575	0,33	0,21	0,136	0,095	0,063	0,00
Φ	0,672	0,5136	0,4205	0,3589	0,3146	0,2807	0,093
$1 - \Phi$	0,328	0,4864	0,5795	0,6411	0,6854	0,7193	0,907
y	0,995	2,024	3,035	4,04	5,11	6,22	27,15

Dans ce tableau, $P_{\vec{v}_{i=0}}$ représente, pour une particule, la probabilité de traverser le réacteur, sans subir de chocs sur les parois. On peut remarquer que la relation :

$$A-III-1 \quad y \simeq 1.$$

se déduit de ce tableau, sans que nous ayons trouvé une explication théorique.

**II. — Application
à la décomposition de molécules**

Nous avons démontré pour un montage sans pompe annexe du préréacteur, la formule :

$$A-II-5 \quad B = [\Phi \vec{B} + (1 - \Phi) \overleftarrow{B}] / [\Phi + (1 - \Phi) \overleftarrow{B}].$$

Les rendements $\vec{B}$ et $\overleftarrow{B}$ tendent, lorsque b tend vers 0, vers $\vec{v}_{im} \cdot b$ et $\overleftarrow{v}_{im} \cdot b$. On a donc la relation :

$$A-III-2 \quad (B)_{b \rightarrow 0} \simeq [(1 - \Phi) \vec{v}_{im} + \Phi \overleftarrow{v}_{im}] / \Phi \simeq L \cdot b / \Phi.$$

A l'opposé, lorsque b tend vers 1, le rendement du rétro-réacteur tend aussi vers 1 et le rendement du trans-réacteur tend vers $1 - P_{\vec{v}_{i=0}}$. Le rendement global devient donc :

$$A-III-3 \quad (B)_{b \rightarrow 1} \simeq 1 - \Phi \cdot P_{\vec{v}_{i=0}}.$$

Ces deux formules permettent d'indiquer qualitativement comment varie le rendement global avec la longueur réduite du réacteur et le rendement élémentaire de choc, b .

Les courbes $B(L)$ (fig. 4), à b constant, sont tangentes à l'origine à un faisceau de paraboles, pour les valeurs faibles de b , puisque $\Phi \simeq 8r/(8r + 3l)$, ce qui donne :

$$(B)_{b \rightarrow 0} \simeq L(1 + 3L/8) \cdot b.$$

Elles présentent un point d'inflexion qui se rapproche de l'origine lorsque b augmente, et sont toutes asymptotes à la droite $B = 1$.

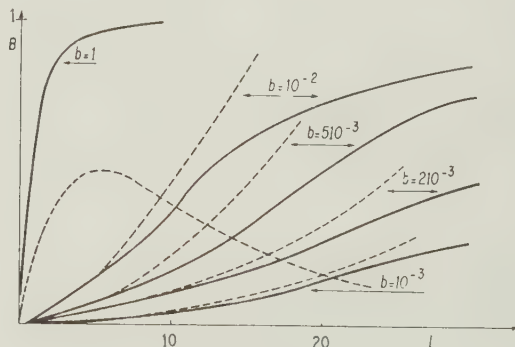


FIG. 4. — Rendement global, en fonction de la longueur réduite.

Les courbes $B(b)$ (fig. 5) sont-elles, tangentes à l'origine à des droites d'équation, $B = L \cdot b / \Phi$, et leur concavité est toujours tournée vers l'axe des b . Elles sont asymptotes à des droites d'équation :

$$B = 1 - \Phi \cdot P_{\vec{v}_{i=0}}.$$

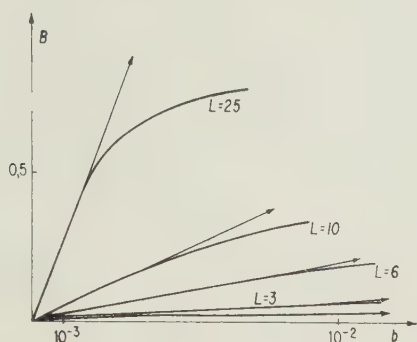


FIG. 5. — Rendement global, en fonction du rendement de choc.

Pour se rendre compte de la manière dont fonctionne un réacteur de longueur réduite déterminée, on peut aussi calculer le rapport :

$$\alpha/B = \frac{\text{fraction décomposée existant dans le préréacteur}}{\text{fraction décomposée à la sortie du réacteur}}$$

qui s'écrit :

$$\text{A-III-4} \quad \alpha/B = \frac{1}{1 + \frac{\Phi \vec{B}}{(1 - \Phi) \vec{B}}}$$

Deux cas extrêmes sont à considérer :

— Si b tend vers 0, α/B tend vers $(1 - \Phi) \vec{v}_{im}/L$.

— Si b tend vers 1, α/B tend vers $(1 - \Phi)/[1 - \Phi \cdot P_{\vec{v}_{i=0}}^+]$.

Pour une longueur réduite L , donnée, la fraction α/B , varie entre ces deux limites lorsque le rendement de choc augmente. Les courbes $(\alpha/B)_{b \rightarrow 0}$ et $(\alpha/B)_{b \rightarrow 1}$ sont données sur la figure 6. Elles montrent l'importance du rétroreacteur dans le rendement global du réacteur. Lorsque le rendement de choc est élevé, et pour une longueur réduite grande, le transréacteur n'intervient pratiquement plus dans la décomposition des molécules.

III. — Calculs pour un réacteur de longueur réduite 25

Ce réacteur est celui que nous avons utilisé dans notre montage expérimental. Pentenero ⁽²³⁾ nous a fourni les résultats suivants, concernant les moyennes des nombres de chocs :

TABLEAU A-III-2

$\vec{v}_{im} = 123,2$	$\vec{v}_i^2 = 21\ 165$	$\vec{v}_i^3 = 1,7 \cdot 10^8$	$\vec{v}_i^4 = 1,2 \cdot 10^9$
$\overleftarrow{v}_{im} = 17,4$	$\overleftarrow{v}_i^2 = 1\ 696$	$\overleftarrow{v}_i^3 = 3,2 \cdot 10^5$	$\overleftarrow{v}_i^4 = 8,3 \cdot 10^7$

Afin d'avoir une meilleure précision dans le calcul des rendements, $\vec{B}$ et $\overleftarrow{B}$, pour b compris entre 10^{-3} et

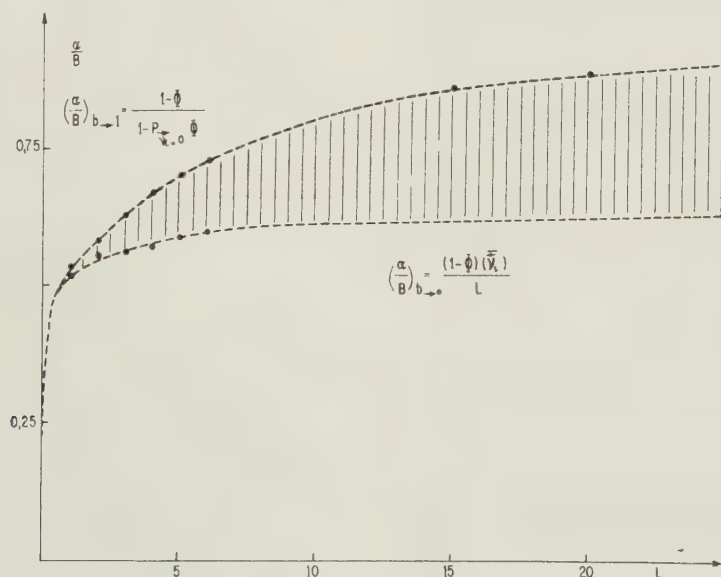


FIG. 6. — Rapport des fractions décomposées, dans le préréacteur et à la sortie du réacteur, en fonction de la longueur réduite du réacteur, à rendement de choc nul et égal à 1.

10^{-2} , nous avons déterminé les moyennes d'ordre 5 et 6 par extrapolation des valeurs de $(\vec{v}_i^n)/(\vec{v}_i^{n-1}) \cdot \vec{v}_{im}$ et $(\vec{v}_i^n)/(\vec{v}_i^{n-1}) \cdot \vec{v}_{im}$, en fonction de n . On obtient :

TABLEAU A-III-3

$(\vec{v}_i^5) = 2,8 \cdot 10^{11}$	$(\vec{v}_i^6) = 9,7 \cdot 10^{13}$
$(\vec{v}_i^5) = 2,6 \cdot 10^{10}$	$(\vec{v}_i^7) = 1,25 \cdot 10^{13}$

On peut alors calculer les rendements moyens, $\vec{B}$ et $\bar{B}$, et le rendement global du réacteur, B . Les résultats sont représentés sur la figure 7, de même que ceux obtenus par Pentenero, avec sa méthode directe, au moyen d'une calculatrice électronique. L'erreur sur nos résultats, calculée en tenant compte du fait que les séries qui définissent les rendements sont alternées, est négligeable, à condition que les nombres de chocs fournis par Pentenero soient précis.

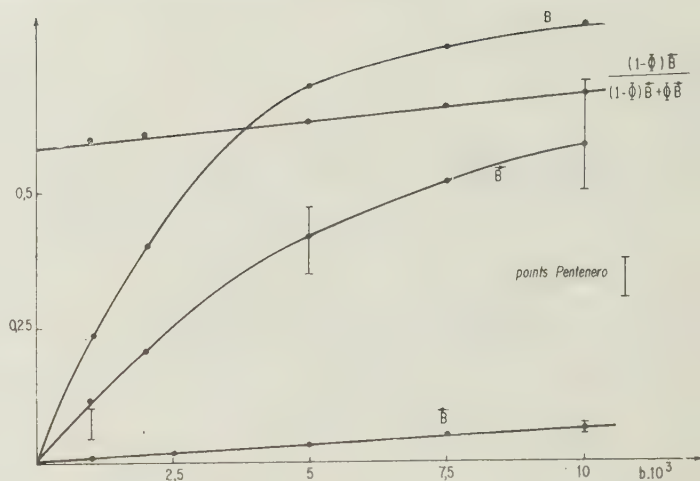
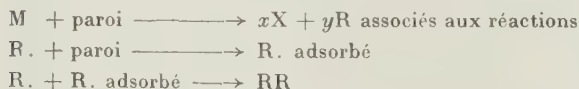


FIG. 7. — Rendements du transréacteur et du rétroreacteur, rendement global, en fonction du rendement élémentaire de choc, b (réacteur $L = 25$).

CHAPITRE IV

DÉBITS DES PRODUITS D'UNE RÉACTION DE DÉCOMPOSITION - RECOMBINAISON DES RADICAUX LIBRES FORMÉS

Objet du chapitre. — Si une molécule M se décompose dans le réacteur, il est nécessaire de distinguer, dans les produits de la réaction, les molécules et les radicaux libres. En effet, les molécules produites sont généralement stables à la température du réacteur (excepté dans le cas de décompositions successives), alors que les radicaux formés peuvent réagir à la paroi pour donner des molécules, que nous considérerons comme stables, à la température du réacteur. Nous examinerons, dans une première étape la réaction :



et étudierons ensuite le cas de réactions concurrentes de radicaux et de décompositions simultanées, conduisant à des radicaux différents.

I. — Débit des molécules stables X , à la sortie du réacteur

En l'absence de réaction, le débit des molécules M est à la sortie du réacteur :

$$(\dot{N}_M)_0 = C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi / 4.$$

Il devient :

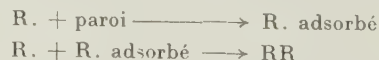
$$\dot{N}_M = C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi^2 (1 - \vec{B}) / [\Phi + (1 - \Phi) \bar{B}] \cdot 4$$

lorsque la réaction se produit. Le bilan de matière implique donc qu'il sorte, en régime stationnaire du réacteur :

$$A-IV-1 \quad \dot{N}_X = x[(\dot{N}_M)_0 - \dot{N}_M] = C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi \cdot B \cdot x / 4.$$

II. — Débit des radicaux R , à la sortie du réacteur

Appelons b' , la probabilité de *disparition* d'un radical R , correspondant à l'ensemble des deux processus :



Dans la plupart des cas, il est possible de négliger les recombinaisons des radicaux sur les parois du réacteur et d'admettre que la plupart des recombinaisons ont lieu sur les parois du préreacteur. Avec ces hypothèses, calculons tout d'abord, la concentration stationnaire des radicaux libres sur les parois du préreacteur, en régime dynamique.

Appelons S , la surface du préreacteur, toujours

assimilé à un réacteur court (concentrations identiques en tout point). Écrivons que le nombre de radicaux qui rentrent par seconde dans le préreacteur est égal au nombre de radicaux libres qui disparaissent du préreacteur, par pompage et réaction.

Il entre par seconde : $C_M \cdot \bar{V}_M \cdot (1 - \Phi) \bar{B} \cdot A \cdot y/4$ radicaux R.

Il disparaît par pompage : $C_R \cdot \bar{V}_R \cdot A \cdot \Phi/4$ radicaux R.

Il disparaît sur les parois du préreacteur :

$$C_R \cdot \bar{V}_R \cdot S \cdot b'/4 \text{ radicaux R}$$

ce qui donne :

$$C_R = \frac{\bar{V}_M}{\bar{V}_R} y C_M \frac{(1 - \Phi) \bar{B}}{\Phi + b'S/A}$$

S/A est le nombre moyen de chocs subis par une particule, au cours de son séjour dans le préreacteur ⁽²¹⁾, assimilé à un réacteur sphérique. Nous l'appellerons μ ce qui donne :

$$\text{A-IV-2} \quad C_R = \frac{\bar{V}_M}{\bar{V}_R} \cdot C_{0M} \frac{\Phi}{\Phi + (1 - \Phi) \bar{B}} \cdot \frac{(1 - \Phi) \bar{B}}{\Phi + b'\mu}$$

Le nombre de radicaux R de type direct qui sortent alors du préreacteur, par seconde, est $C_R \cdot \bar{V}_R \cdot A \cdot \Phi/4$, et le nombre de radicaux qui sortent du réacteur, par seconde, en régime stationnaire est :

$$C_R \cdot \bar{V}_R \cdot A \cdot \Phi/4 + y \cdot C_M \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi \cdot \bar{B}/4.$$

On obtient alors :

A-IV-3 $\dot{N}_R$, débit des radicaux R., à la sortie du réacteur :

$$\dot{N}_R = \frac{1}{4} A \cdot \Phi \cdot C_{0M} \cdot \bar{V}_M y \frac{\Phi}{\Phi + (1 - \Phi) \bar{B}} \left[\frac{(1 - \Phi) \bar{B}}{\Phi + b'\mu} + \bar{B} \right]$$

et, en l'absence de réaction des radicaux :

$$\text{A-IV-4} \quad (\dot{N}_R)_{\max.} = C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi \cdot B \cdot y/4.$$

III. — Débit des molécules RR, à la sortie du réacteur

En raison de la réaction de recombinaison, il manque à la sortie du réacteur : $(\dot{N}_R)_{\max.} - \dot{N}_R$ radicaux R. Le bilan de matière entraîne donc qu'il sorte, en régime stationnaire $[(\dot{N}_R)_{\max.} - \dot{N}_R]/2$ molécules RR. On obtient donc :

$$\text{A-IV-5} \quad \dot{N}_{RR} = \frac{1}{4} A \cdot \Phi \cdot \bar{V}_M \cdot C_{0M} \frac{(1 - \Phi) \bar{B}}{\Phi + (1 - \Phi) \bar{B}} \frac{b'\mu}{\Phi + b'\mu} \cdot \frac{y}{2}.$$

Si la recombinaison était complète, on aurait :

$$\text{A-IV-6} \quad (\dot{N}_{RR})_{\max.} = \frac{1}{4} C_{0M} \cdot \bar{V}_M \cdot A \cdot \Phi \cdot B \cdot \frac{y}{2}.$$

IV. — Rendement de recombinaison des radicaux libres

Le rendement de recombinaison des radicaux libres peut être défini, soit à partir du débit des radicaux R., soit à partir de celui des molécules RR, ce qui donne :

$$\text{A-IV-7} \quad B_{\text{rec.}} = \dot{N}_{RR}/(\dot{N}_R)_{\max.}$$

ou :

$$\text{A-IV-8} \quad B_{\text{rec.}} = 1 - \dot{N}_R/(\dot{N}_R)_{\max.}$$

Si nous appelons β la fraction recombinaisonnée dans le préreacteur :

$$\text{A-IV-9} \quad C_{RR}/(C_{RR})_{\max.} = 1 - C_R/(C_R)_{\max.} = b'\mu/[b'\mu + \Phi]$$

on obtient facilement dans les deux cas :

A-IV-10

$$B_{\text{rec.}} = \alpha \cdot \beta/B$$

relation dans laquelle, α/B représente le rapport de la fraction décomposée existant dans le préreacteur, à la fraction décomposée à la sortie du réacteur (chapitre A-II) et s'écrit :

$$\frac{\alpha}{B} = \frac{(1 - \Phi) \bar{B}}{\Phi \bar{B} + (1 - \Phi) \bar{B}}$$

Remarques. — a) Lorsque le rendement de choc de décomposition varie, α/B n'est pas constant. Le rendement de recombinaison à la sortie du réacteur dépend donc du pourcentage de molécules décomposées. Les résultats de la figure 6 (chapitre III) montrent qu'il peut varier entre 0,6 β et 0,9 β pour un réacteur de longueur réduite 25.

b) On peut montrer que les conditions qui permettent de négliger les recombinaisons dans le réacteur devant celles dans le préreacteur sont :

$$\begin{aligned} \vec{v}_{pm} \cdot b' &\ll 1 \\ \vec{v}_{im} \cdot b' &\ll 1 \quad \text{et} \quad \vec{v}_{im}(1 - \Phi) \ll \mu. \\ \vec{v}_{pm} \cdot b' &\ll 1 \end{aligned}$$

Pratiquement, pour un réacteur de longueur réduite 25 (notre réacteur), elles sont réalisées si $b' < 10^{-3}$ et si $\mu \gg 20$.

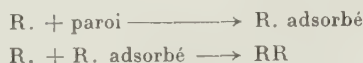
c) Nous avons assimilé le préreacteur à un réacteur court. Une correction peut consister à remplacer dans les formules, μ par le nombre réel de chocs. Si le cylindre est constitué par un cylindre de rayon R, de longueur λ , auquel est raccordé le réacteur de rayon r, on peut montrer que :

$$\mu = 2R \cdot \lambda / r^2.$$

Pour un préreacteur de longueur 70 mm et de diamètre 10 mm (utilisé dans notre montage expérimental), on trouve la valeur 700.

V. — Signification de b'

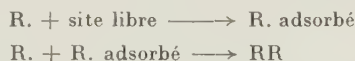
Par définition, b' est la probabilité moyenne de *disparition* d'un radical R., qui frappe la paroi et correspond à l'ensemble des deux processus :



On peut admettre que les radicaux R. ne peuvent se chimisorber que sur une fraction η de la surface, avec un rendement de choc 1, et que la désorption des radicaux, de même que les recombinaisons de surface, sont négligeables. Ces dernières hypothèses sont justifiées par l'ordre 1 des réactions de recombinaison des radicaux, en régime hétérogène, pour des pressions supérieures à 10^{-7} mm Hg. Appelons $b(\text{RR})$ le rendement de choc de la réaction :



Les calculs précédents ont conduit à $b' = \Phi\beta/\mu(1 - \beta)$. Si la surface qui intervient est seulement ηS , le rendement de choc réel, b'' correspondant aux réactions :



est donné par :

$$b'' = b'/\eta = b(\text{RR}) \cdot \theta_R + \theta_l \quad \text{avec} \quad \theta_R + \theta_l = 1$$

si on appelle θ_R , θ_l les fractions de surface, couvertes et libres, par rapport à celle qui peut être occupée. Le débit des molécules RR est alors, à la sortie du réacteur :

$$[(\dot{N}_R)_{\text{max.}} - \dot{N}_R] \cdot \frac{b(\text{RR})\theta_R}{b(\text{RR})\theta_R + \theta_l}$$

et si nous rapprochons cette relation de la valeur $[(\dot{N}_R)_{\text{max.}} - \dot{N}_R]/2$, on en déduit :

$$\text{A-IV-2} \quad \left\{ \begin{aligned} b(\text{RR}) \cdot \theta_R &= \theta_l \\ \theta_R &= 1/[b(\text{RR}) + 1] \\ b' &= 2\eta \cdot b(\text{RR})/[b(\text{RR}) + 1]. \end{aligned} \right.$$

Deux cas extrêmes sont à considérer :

— Si η est voisin de 1, c'est-à-dire si les radicaux R. peuvent se chimisorber en tout point de la surface, comme généralement b' est faible :

$$\text{A-IV-12} \quad b' \simeq 2 \cdot b(\text{RR}).$$

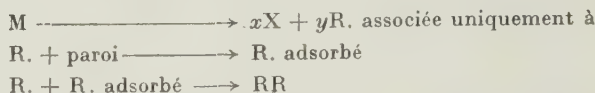
— Si au contraire, $b(\text{RR})$ est voisin de l'unité, on a :

$$\text{A-IV-13} \quad b' \simeq \eta.$$

Nous examinerons ces deux hypothèses en fonction des résultats expérimentaux. Nous verrons dans la discussion des résultats que la 1^{re} hypothèse n'est pas compatible avec certains d'entre eux.

VI. — Débit des radicaux libres dans le cas des réactions concurrentes ou de décompositions simultanées

Nous avons envisagé la réaction :



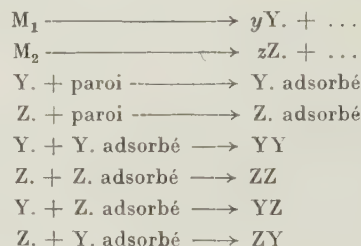
Mais en général, il existe une réaction supplémentaire (disproportionation) du type :



Nous appellerons cet ensemble de réactions des *réactions concurrentes* de recombinaison.

Un problème analogue se présente si l'on produit simultanément la décomposition de deux substances conduisant à des radicaux libres différents.

Les réactions :



peuvent se produire.

a) **Réactions concurrentes de recombinaison.** — Définissons comme toujours une probabilité élémentaire b' de *disparition* des radicaux, correspondant à l'ensemble des processus (chimisorption et réactions).

Si, comme dans le paragraphe précédent, η est la fraction de surface sur laquelle peuvent se chimisorber les radicaux, on a encore :

$$\frac{b'}{\eta} = [b(\text{RR}) + b(\text{M}_1\text{M}_2)]\theta_R + \theta_l$$

avec :

$$\theta_R + \theta_l = 1$$

en appelant $b'(\text{RR})$ et $b(\text{M}_1\text{M}_2)$ les probabilités pour qu'un radical R. frappant un radical R. chimisorbe, il réagisse pour donner RR ou M_1 et M_2 . A partir de ces relations, et par des calculs analogues à ceux que nous avons effectués dans le cas d'une seule réaction de recombinaison, on aboutit aux relations :

$$\text{A-IV-13} \quad b(\text{M}_1\text{M}_2)/b(\text{RR}) = \dot{N}_{\text{M}_1}/\dot{N}_{\text{RR}}$$

et :

$$\text{A-IV-14} \quad b' = 2[b(\text{RR}) + b(\text{M}_1\text{M}_2)]\eta/[1 + b(\text{RR}) + b(\text{M}_1\text{M}_2)].$$

Comme dans le cas d'une seule réaction des radicaux, on peut encore envisager deux cas extrêmes :

$$-\eta \neq 1.$$

$$\text{A-IV-15} \quad b' \simeq 2[b(\text{RR}) + b(\text{M}_1\text{M}_2)].$$

L'ensemble des relations permet de calculer $b(\text{RR})$ et $b(\text{M}_1\text{M}_2)$.

— Si au contraire $b(\text{RR})$ et $b(\text{M}_1\text{M}_2) \neq 1$ on obtient :

$$\text{A-IV-16} \quad b' \neq \eta.$$

b) **Décompositions simultanées.** — Si on néglige

les réactions concurrentes des radicaux libres, on aboutit facilement aux relations :

$$\text{A-IV-17} \quad \frac{\theta_z}{\theta_y} = \frac{z}{y} \frac{C_{0M_2} \cdot \bar{V}_{M_2}}{C_{0M_1} \cdot \bar{V}_{M_1}} \cdot \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{1 - \beta_z}{1 - \beta_y}.$$

$$\text{A-IV-18} \quad \frac{\dot{N}_{YZ}}{\dot{N}_{YY}} = \frac{\theta_z}{\theta_y} \cdot [b(\text{YZ}) + b(\text{ZY})]/b(\text{YY})$$

où α représente la fraction décomposée qui se trouve dans le préreacteur, β la fraction des radicaux qui a disparu, θ_y, θ_z les degrés de recouvrement en radicaux R, sur la surface qu'ils peuvent occuper sur les parois du préreacteur.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉCOMPOSITION HÉTÉROGÈNE SUR QUARTZ DU PEROXYDE DE DIBUTYL TERTIAIRE, DU MERCURE DIMÉTHYLE ET DU MERCURE DIÉTHYLE

APPLICATION AUX RÉACTIONS DE RECOMBINAISON DES RADICAUX MÉTHYLE ET ÉTHYLE

CHAPITRE PREMIER

MONTAGE EXPÉRIMENTAL. PRINCIPE DES MESURES

I. — Description générale du montage

Le montage expérimental est schématisé sur la figure 8. Dans toutes nos expériences, deux gaz étaient introduits simultanément dans le spectromètre de masse, la substance à décomposer et un gaz de référence (Néon) ceci afin d'éliminer les variations possibles de sensibilité du spectromètre.

— Les gaz proviennent de deux ballons de réserve de 8 litres, où la pression est de quelques millimètres de mercure. Ils effusent à travers des fuites moléculaires (de débit choisi suivant les besoins entre 0,02 et 0,4 cm³/seconde) dans un premier récipient où se fait le mélange. Ils pénètrent ensuite dans un « préreacteur » en quartz de longueur 70 mm, de diamètre intérieur 10 mm, par une nouvelle fuite moléculaire constituée par un capillaire, afin de minimiser le retour des molé-

cules dans la première enceinte. Puis ils traversent le réacteur (en quartz) de longueur 25 mm et de diamètre intérieur 2 mm avant d'effuser en partie dans la cloche C qui entoure la source du spectromètre, en partie dans la chambre d'ionisation, d'où ils sont évacués par la pompe P₁. L'emploi d'un préreacteur de dimensions géométriques déterminées présente l'avantage de permettre le calcul du rendement élémentaire de disparition des radicaux libres. Celui-ci aurait été extrêmement difficile à faire, si nous avions adopté le montage de Hipple (¹⁴), dans lequel les gaz qui proviennent du récipient de réserve, traversent un tube capillaire chauffé sur une partie de sa longueur, avant de pénétrer dans la chambre d'ionisation.

Le réacteur est chauffé sur toute sa longueur à l'aide d'un fil de platine bobiné, les pertes et les inhomogénéités de température étant minimisées par l'emploi d'un

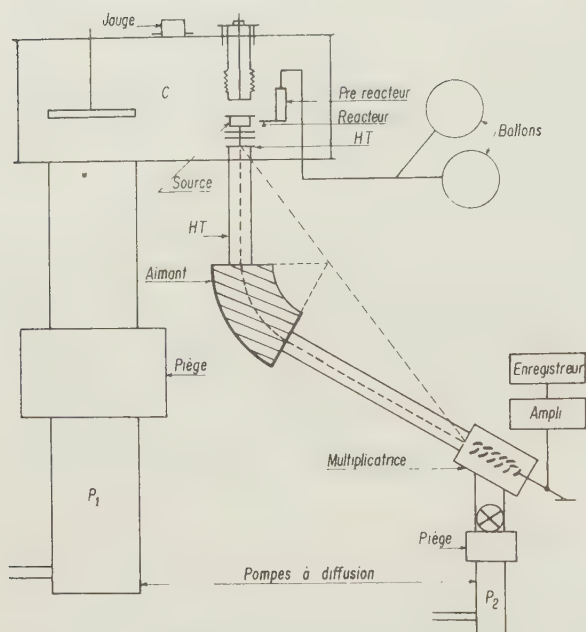


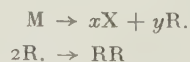
FIG. 8. — Schéma général du spectromètre de masse et de l'entrée de gaz.

écran en molybdène poli, entourant complètement le réacteur et un tube analogue qui lui est soudé, dans lequel se trouve le thermocouple, à une distance d'environ 2 mm de la sortie.

Les ions formés dans la chambre d'ionisation, sont accélérés par un système d'électrodes et séparés suivant leur masse dans la zone de champ magnétique. Une multiplicatrice ion-électrons transforme le courant d'ions en courant électronique et l'amplifie. Le courant d'électrons recueillis sur une grille est encore amplifié par un condensateur vibrant « Cary » et enregistré par un galvanomètre suiveur de spot « Sefram ».

Le tube du spectromètre est évacué par la pompe P_2 . Les pressions dans la cloche et le tube sont pratiquement indépendantes, les deux enceintes étant uniquement en communication par une fente de dimensions 0,5 mm × 1 mm.

Les réactions de décomposition les plus simples que nous ayons étudiées, peuvent se schématiser de la manière suivante :



Les molécules se décomposent dans le réacteur. Une partie des produits de la réaction effuse dans la chambre d'ionisation et la cloche, l'autre retourne dans le pré-réacteur, comme nous l'avons montré (chapitre A-II).

— Les recombinaisons de radicaux peuvent donc en

principe se produire sur les parois du réacteur, du pré-réacteur, et de la chambre d'ionisation. Les dimensions du pré-réacteur que nous avons choisi et le nombre de chocs (700) que subit une particule au cours de son séjour dans celui-ci avant de pénétrer dans le réacteur (chapitre A-IV), sont tels que nous pouvons négliger les recombinaisons sur les parois du réacteur et de la chambre d'ionisation, à condition que le rendement de choc sur les parois métalliques ne soit pas très élevé devant le rendement de choc sur les parois de quartz.

En raison de la rétrodiffusion des particules vers le pré-réacteur (chapitre A-II), le rendement de décomposition, à la sortie du réacteur, est fonction des rendements du transréacteur et du rétro-réacteur (chapitre A-II). Les résultats du chapitre A-III montrent qu'ils dépendent essentiellement du rendement du rétro-réacteur, puisque le rapport :

$$\frac{\alpha}{B} = \frac{\text{fraction décomposée se trouvant dans le pré-réacteur}}{\text{fraction décomposée à la sortie du réacteur}}$$

varie entre 60 p. 100 et 90 p. 100 lorsque le rendement de choc de la décomposition varie entre 0 et 1.

Le principe des mesures est le suivant. — a) Dans la chambre d'ionisation se trouve un mélange de molécules non décomposées, de produits stables X, de radicaux R. et de molécules RR. Ce mélange donne lieu à un spectre de masse qui permet de déterminer les concentrations respectives des constituants du mélange.

b) Ces concentrations sont liées aux rendements globaux du réacteur : rendement de décomposition et rendement de recombinaison des radicaux libres. Ceux-ci peuvent donc être déterminés.

c) Les rendements globaux du réacteur sont reliés au rendement élémentaire de choc de décomposition des molécules M et de recombinaison des radicaux par les formules de la partie A. Ces derniers peuvent donc être calculés.

II. — Caractéristiques particulières du spectromètre de masse

Les caractéristiques du spectromètre ont déjà été décrites (²⁶). Nous n'indiquerons donc dans ce paragraphe que quelques détails nécessaires à la compréhension des résultats expérimentaux :

a) **Source d'ions.** — La géométrie des électrodes est choisie de manière à éliminer les effets de discrimination.

— La chambre d'ionisation peut être portée à des températures comprises entre — 150° C et 200° C.

— Les molécules et les radicaux qui proviennent du réacteur ne peuvent pas être ionisés sans avoir subi de chocs sur les parois de la chambre d'ionisation.

b) **Circulation des gaz.** — Les sections efficaces de pompage ⁽²⁰⁾ à la sortie du réacteur, de la chambre d'ionisation et à l'orifice qui joint la pompe P₁ à la cloche C, ont été calculées ou déterminées expérimentalement et nous avons obtenu :

	Gaz condensables	Gaz non condensables
Cloche	31 cm ²	13,2 cm ²
Chambre d'ionisation .	0,196 cm ²	0,196 cm ²
Réacteur	2,92 cm ²	2,92 cm ²

Nous avons aussi déterminé expérimentalement la fraction du nombre de molécules qui sortent du réacteur et rentrent directement dans la chambre d'ionisation (f) et trouvé la valeur 0,82.

Ces caractéristiques permettent de donner à titre indicatif les pressions de fonctionnement pour un gaz non condensable. Si on appelle P₁ la pression dans le pré-réacteur, les pressions dans le réacteur, la cloche et la chambre d'ionisation sont respectivement 1,5 · 10⁻³ P₁, 3 · 10⁻⁴ P₁ et 2 · 10⁻⁷ mm Hg de mercure.

A partir de cet ensemble de résultats, on peut éliminer l'influence possible d'effets parasites, sur les résultats expérimentaux :

— Le rapport de la pression dans la chambre d'ionisation, à celle dans la cloche, égal à 50, réduit à 2 p. 100 au maximum de la pression totale, la pression partielle des produits des réactions de décomposition qui pourraient intervenir sur le filament producteur d'électrons ionisants. Il en va de même pour les produits des réactions de recombinaison des radicaux libres sur les parois de la cloche.

— Le nombre moyen de chocs sur les parois de la chambre d'ionisation (environ 55) exclut une influence notable des réactions de recombinaison des radicaux libres sur ces parois, à condition que le rendement de choc sur des parois métalliques, ne soit pas très supérieur à celui sur parois de quartz.

III. — Relation entre les concentrations stationnaires dans la chambre d'ionisation et rendements de réaction

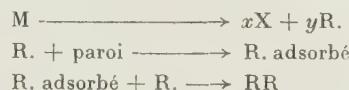
Dans la mesure où la pression dans la cloche est négligeable devant celle dans la chambre d'ionisation, celle-ci étant négligeable devant celle dans le pré-réacteur, on peut écrire pour un gaz quelconque dont le débit est ($\dot{N}_M$)₀ à la sortie du réacteur :

$$\text{B-I-1} \quad f \cdot (\dot{N}_M)_0 = 1/4 [M] \cdot \bar{V}_s \cdot s$$

où f est la fraction du nombre de molécules qui rentre directement dans la chambre d'ionisation, (1 - f) rentre

dans la cloche C, $\bar{V}_s$ est la vitesse d'agitation thermique des molécules, s est la section efficace de pompage, [M] est la concentration des molécules M dans la chambre d'ionisation.

a) Dans le cas des réactions :



Le rendement de la réaction de décomposition est donné par la formule :

$$\text{B-I-2} \quad 1 - B = [M]/[M]_0.$$

Il est donc obtenu en mesurant les modifications d'intensités ioniques de l'ion parent de la substance que l'on décompose :

$$\text{B-I-3} \quad 1 - B = j(M^+, M)/j(M^+, M)_0.$$

Les concentrations des produits de la réaction sont reliées aux variations de concentration de la substance étudiée par les relations :

$$\text{B-I-4} \quad [X]/\{ [M]_0 - [M] \} = x \cdot \left(\frac{m_x}{m_M} \right)^{1/2}$$

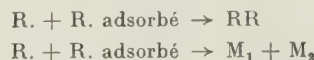
$$\text{B-I-5} \quad B_{\text{rec.}} = \frac{2}{y} \frac{[RR]}{[M]_0 - [M]} \left(\frac{m_M}{m_{RR}} \right)^{1/2} = 1 - \frac{[R]}{[M]_0 - [M]} \frac{1}{y} \left(\frac{m_M}{m_R} \right)^{1/2}$$

où m est la masse moléculaire du corps considéré.

Ces relations montrent clairement que les quantités qui permettent le calcul des rendements de recombinaison et des coefficients stœchiométriques de la réaction de décomposition sont les valeurs des concentrations divisées par les racines carrées des masses moléculaires.

Ce sont ces quantités qui doivent être utilisées pour le bilan de matière et son application au calcul de la concentration en radicaux libres dans la chambre d'ionisation.

b) De même dans le cas de réactions concurrentes de recombinaison :



on aboutit à (chapitre V, partie A) :

$$1 - B = [M]/[M]_0$$

$$\text{B-I-7} \quad B_{\text{rec.}} = 1 - \frac{1}{y} \frac{[R.]}{[M]_0 - [M]} \left(\frac{m_M}{m_R} \right)^{1/2}$$

$$\frac{b(M_1 M_2)}{b(RR)} = \frac{[M_1]}{[RR]} \left(\frac{m_{RR}}{m_{M_1}} \right)^{1/2}$$

⁽²⁰⁾ A. CASSUTO, *Conference on Mass spectrometry*, Oxford, 1961.

CHAPITRE II

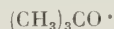
DÉCOMPOSITION HÉTÉROGÈNE DU PEROXYDE DE DIBUTYLE TERTIAIRE

Résumé. — La décomposition du peroxyde de dibutyle tertiaire (PDBT) de formule :



a été étudiée dans le réacteur de 25 mm. Les principaux résultats sont les suivants :

La décomposition commence vers 550° K et devient pratiquement complète vers 750° K. L'énergie d'activation de la réaction est 21 kcal/mole. Les produits principaux sont l'acétone, l'éthane et le radical méthyle. Du méthane et un radical libre de formule présumée :

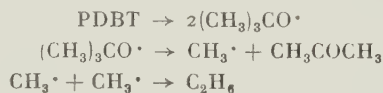


apparaissent en faible concentration.

L'étude des produits de la réaction, dans des conditions de recombinaison différentes permet de déterminer le spectre de masse du radical méthyle, la sensibilité du spectromètre à ce radical, et la valeur de $1,6 \cdot 10^{-4}$ pour le rendement de choc de disparition de ce radical.

I. — Analyse qualitative des produits de la réaction

La réaction homogène de décomposition du PDBT est bien connue. On admet les réactions principales :



et la réaction secondaire :



Il est donc normal d'essayer d'interpréter ici le spectre de masse du mélange réactionnel en recherchant les mêmes produits de réaction.

Les intensités des ions de masse 146, 58, 30 permettent d'éliminer du spectre du mélange, le PDBT restant, l'acétone et l'éthane. Le spectre comprend alors de très fortes intensités aux masses 13, 14, 15 (radical méthyle) et des intensités résiduelles faibles aux autres masses. Dans la mesure où pour un ion de masse déterminée, l'intensité résiduelle ne représente que quelques pour-cent de l'intensité dans le spectre du mélange, nous ne pouvons en tirer aucune conclusion quant à la présence d'autres produits de la réaction si ce n'est qu'ils existent éventuellement en très faible concentration. Il peut aussi s'agir d'impuretés.

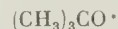
Aucun doute n'est par contre possible pour l'ion de masse 73, qui existe dans le spectre du mélange même lorsque le PDBT est totalement décomposé. Alors que le spectre résiduel varie dans de larges limites, si l'on part de PDBT d'origines et de puretés différentes, l'intensité résiduelle relative de l'ion de masse 73 s'est révélée constante, au même pourcentage de décomposition.

Cet ion de masse 73 ne peut pas provenir d'un radical « lourd » :



comme l'admettait Le Goff (*) qui justifiait cette hypothèse par les faibles intensités qu'il décelait aux masses 116 et 132. Nous avons montré en effet que ces intensités devaient être dues à des impuretés puisqu'elles n'apparaissent plus pour un PDBT particulièrement pur que nous possédions.

Il nous semble nécessaire d'admettre dans ces conditions que l'ion 73⁺ est dû au radical libre de formule :



particule intermédiaire, dans la décomposition, comme dans la réaction homogène. Ce radical a sans doute un spectre de masse dans lequel l'ion d'intensité la plus élevée correspond à un nombre de masse 58 ou 57, 43, 31, 27, ce qui semblerait en contradiction avec le spectre résiduel à peu près uniforme que nous obtenons. Mais ces ions de masse inférieure à 73 existent dans le spectre du mélange en forte intensité, soit en raison de la présence du PDBT restant, soit à cause de l'acétone et de l'éthane. Leur détermination malaisée et imprécise, explique les variations importantes du spectre résiduel qui empêchent la mise en évidence d'un spectre caractéristique pour le radical $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$. Dans la mesure où l'intensité de l'ion de masse 73 est faible (2 p. 100 environ de la diminution d'intensité de la masse 146 correspondant au PDBT), le débit de ce radical à la sortie du réacteur doit être faible et le bilan de matière peut être fait sans en tenir compte.

II. — Ordre de la réaction. Coefficient stœchiométrique de production d'acétone

L'étude de la réaction a été faite pour des pressions comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} mm Hg, dans le pré-réacteur.

Afin de déterminer l'ordre de la réaction, nous avons

relevé le spectre du mélange réactionnel à température constante du réacteur, à différentes pressions. Aucune différence n'a été observée (à 5 p. 100 près). On peut donc en déduire :

1^o Que la réaction de décomposition est du 1^{er} ordre, puisque le rendement de choc de décomposition ne varie pas avec la pression.

2^o Que la réaction de recombinaison des radicaux méthyle est aussi du 1^{er} ordre, puisque, lorsque la pression des radicaux est variée, la quantité d'éthane formé varie proportionnellement à cette pression.

La détermination du coefficient stœchiométrique de production d'acétone a été faite en tenant compte de la correction $\left(\frac{146}{58}\right)^{1/2}$ (chapitre B-I). Un étalonnage préalable nous avait donné la sensibilité du spectromètre pour l'ion 58⁺ de l'acétone comparée à celle pour l'ion 146⁺ du PDBT.

$$\frac{j(58^+, \text{acétone})}{j(146^+, \text{PDBT})} \text{ même pression} = 2,0$$

La moyenne du coefficient stœchiométrique (déterminé à différents pourcentages de décomposition entre 550° K et 750° K) est $2,2 \pm 0,10$. A 10 p. 100 près, nous retrouvons un coefficient égal à deux qui représente la réaction globale :



La figure 9 représente les variations des intensités des ions dues au PDBT, à l'acétone, au radical méthyle

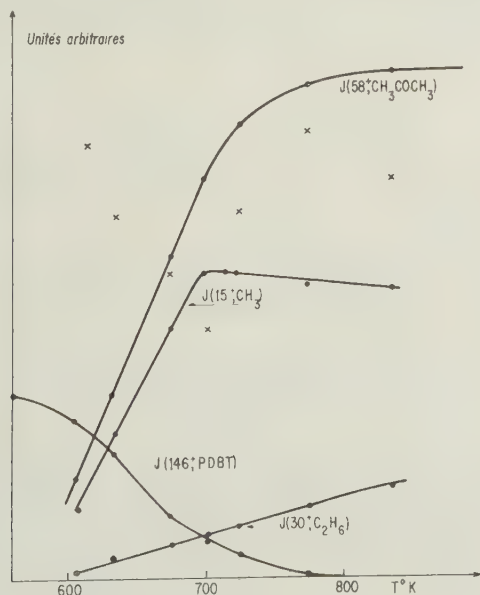


FIG. 9. — Intensités dues au PDBT et aux produits de sa décomposition.

[Les croix représentent $100 j(73^+, (\text{CH}_3)_3\text{CO})$]. Sous la même pression :

$$j(30^+, \text{C}_2\text{H}_6) = 1,49 \cdot j(146^+, \text{PDBT}).$$

$$j(58^+, \text{CH}_3\text{COCH}_3) = 2,0 \cdot j(146^+, \text{PDBT}).$$

Thèse A. CASSUTO, 1962

à l'éthane, et au radical $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$, en fonction de la température du réacteur, dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Les unités sont arbitraires mais identiques.

III. — Rendement de choc de décomposition. Energie d'activation

Les résultats du chapitre A-II et A-III qui donnent B en fonction de b permettent de déterminer b en fonction de $1/T$ (T température absolue du réacteur). Les variations de $\log b$ sont indiquées sur la figure 10. Elles conduisent à une valeur de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de :

$$E = 21 \pm 4 \text{ kcal/mole},$$

b pouvant se mettre sous la forme $b = 4 \cdot 10^4 \cdot 10^{-\frac{21\,000}{4,57 T}}$ dans l'intervalle $10^{-4} < b < 10^{-2}$.

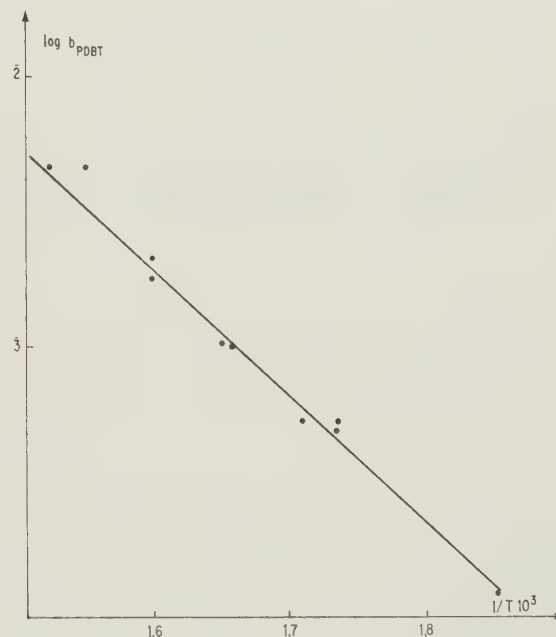


FIG. 10. — Décomposition du peroxyde de dibutyle tertiaire : variations du rendement de choc avec la température du réacteur.

IV. — Comparaison d'expériences à divers taux de recombinaison des radicaux libres

Ces résultats conduisent à écrire l'équation stœchiométrique :



avec x compris entre 0 et 1.

En régime dynamique stationnaire, x est tout simplement le rendement de recombinaison, $B_{\text{rec.}}$, dans la chambre d'ionisation.

Les équations B-I-5, qui relient les concentrations stationnaires des radicaux méthyle et de l'éthane, dans la chambre d'ionisation au rendement $B_{\text{rec.}}$, expriment encore ce bilan de matière et s'écrivent :

$$[C_2H_6] = \left(\frac{30}{146}\right)^{1/2} \{ [PDBT]_0 - [PDBT] \} B_{\text{rec.}}$$

$$[CH_3] = \left(\frac{15}{146}\right)^{1/2} 2 \cdot \{ [PDBT]_0 - [PDBT] \} (1 - B_{\text{rec.}}).$$

Comme ces deux relations sont linéaires, en fonction de $B_{\text{rec.}}$, la concentration des radicaux méthyle doit dépendre linéairement de celle de l'éthane, lorsque $B_{\text{rec.}}$ varie. Nous avons donc effectué une série d'expériences, dans lesquelles les conditions de recombinaison des radicaux méthyle formés dans la décomposition du PDBT étaient différentes. Elles pouvaient être changées :

— En mettant le préreacteur en communication avec une pompe annexe (chapitre A-II).

— En modifiant la température du réacteur, c'est-à-dire en variant le rapport :

$$\frac{\alpha}{B} = \frac{\text{fraction décomposée dans le préreacteur}}{\text{fraction décomposée à la sortie du réacteur}} \quad (\text{chap. A-IV}).$$

— En utilisant une chambre d'ionisation à nombre de chocs beaucoup plus élevés.

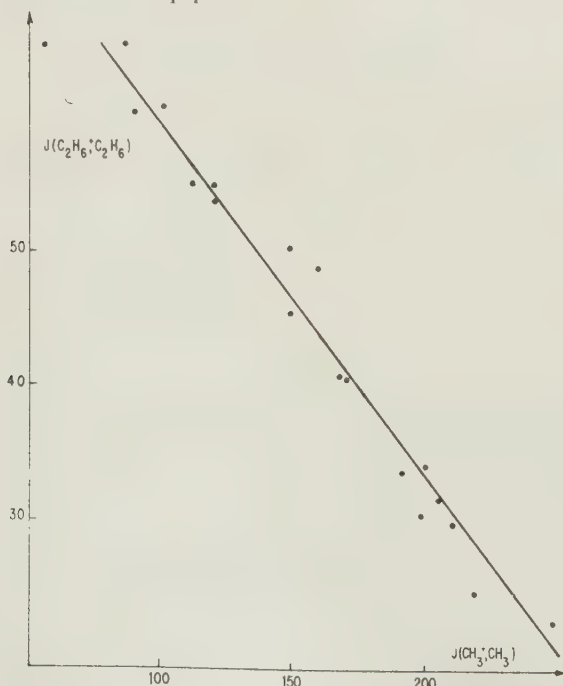


FIG. 11. — Intensités des ions parents des radicaux méthyle et de l'éthane, pour une variation 100 de l'intensité de l'ion parent du PDBT, à différents rendements de recombinaison dans la chambre d'ionisation.

L'ensemble des résultats est porté sur la figure 11, qui donne les intensités des ions (15^+ , CH_3) et (30^+ , C_2H_6) (proportionnelles aux concentrations), pour une diminution de 100 unités arbitraires de celle de l'ion (146^+ , PDBT). On obtient bien une droite, comme nous l'avions prévu. L'abscisse et l'ordonnée à l'origine conduisent à :

$$\begin{aligned} j(15^+, CH_3)_{\text{max.}} &= 326 \quad (\text{recombinaison nulle}). \\ j(30^+, C_2H_6)_{\text{max.}} &= 85,6 \quad (\text{recombinaison complète}). \end{aligned}$$

V. — Spectre de masse du radical méthyle. Sensibilité du spectromètre au radical

Le spectre de masse du radical méthyle a été déterminé à deux reprises, à 6 mois d'intervalle. Le tableau suivant résume les résultats et montre des variations de spectre (à 50 eV) dues sans doute à des effets de discrimination.

	1 ^{re} détermination	2 ^e détermination
$CH_3^+ \dots$	100	100
$CH_2^+ \dots$	37 ± 2 (19 mesures)	43 ± 3 (10 mesures)
$CH^+ \dots$	7 ± 1 »	9 ± 1 »

Les résultats de la figure 11 permettent d'obtenir, sans étalonnage préalable, la sensibilité du spectromètre au radical méthyle, rapportée à celle pour l'éthane. On obtient :

$$\left[\frac{j(15^+, CH_3)}{j(30^+, C_2H_6)} \right]_{\text{même pression}} = 2,6$$

ou, si l'on préfère, en tenant compte de la sensibilité du spectromètre pour l'ion (16^+ , CH_4) par rapport à celle pour l'ion (30^+ , C_2H_6) :

$$\left[\frac{j(15^+, CH_3)}{j(16^+, CH_4)} \right]_{\text{même pression}} = 1,7.$$

VI. — Probabilité de disparition des radicaux méthyle

Les intensités maxima des ions (15^+ , CH_3) et (30^+ , C_2H_6) que nous avons déterminées permettent de calculer le rendement de recombinaison à la sortie du réacteur, $B_{\text{rec.}}$. Celui-ci est relié au rendement global de recombinaison dans le préreacteur par la formule :

$$\beta = \frac{B}{\alpha} \cdot B_{\text{rec.}}$$

où α représente la fraction décomposée existant dans le préreacteur et B le rendement de décomposition du PDBT à la sortie du réacteur (chapitre A-IV). La

figure 12 représente les variations de $B_{\text{rec.}}$, $\frac{\alpha}{B}$, β , en fonction du rendement de décomposition.

On en déduit : $\beta = 0,55 \pm 0,025$.

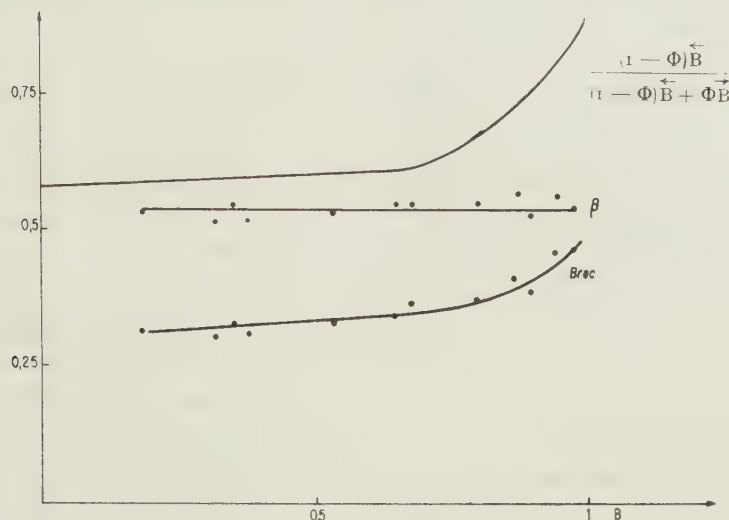


FIG. 12. — Rendements de recombinaison des radicaux méthyle, β et $B_{\text{rec.}}$, rapport des fractions décomposées, dans le préreacteur et à la sortie du réacteur, en fonction du rendement de décomposition du PDBT.

Le rendement élémentaire de recombinaison par choc est alors :

$$b' = \frac{\beta \Phi}{1 - \beta} \frac{1}{\mu} = (1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}.$$

Remarques :

1° Nous aurions pu déterminer le rendement de recombinaison des radicaux, en utilisant les méthodes générales de spectrométrie de masse, pour connaître l'intensité j (30^+ , C_2H_6)_{max.}. Cette méthode conduit à une valeur de 67,5 pour une variation 100 de l'intensité de l'ion de masse 146, alors que nous avons trouvé 85,6, par une méthode directe. Cette valeur conduirait à un rendement de choc plus élevé. Nous ne l'avons pas utilisée, dans la mesure où le coefficient stœchiométrique de production d'acétone, obtenu par une méthode équivalente, montre un écart analogue dans le même sens et du même ordre de grandeur par rapport au coefficient théorique.

2° Nous n'avons pas parlé jusqu'à présent de la production de méthane, dans la réaction de décomposition. En effet, malgré nos efforts, la présence d'eau ne per-

mettait que de détecter qualitativement, un excédent faible à la masse 16. La production de méthane a donc été négligée dans le bilan.

3° Nous avons essayé de mesurer l'énergie d'activation de la réaction de recombinaison des radicaux.

libres, en portant le préreacteur jusqu'à des températures voisines de 250° C, c'est-à-dire en dessous de la température à laquelle le PDBT aurait pu commencer à se décomposer. Nous n'avons vu apparaître aucune variation dans le rendement de recombinaison des radicaux.

L'énergie d'activation de la réaction de recombinaison est donc pratiquement nulle.

4° La décomposition du PDBT s'accompagne de formation de dépôts carbonés, en faible quantité. Après plusieurs semaines de fonctionnement, les parois du réacteur sont couvertes d'un dépôt noir combustible. Une sorte d'anneau apparaît aussi sur les parois du préreacteur, à quelques millimètres de l'entrée du réacteur. La présence de cet anneau s'explique par le retour des molécules et des produits de la réaction dans le préreacteur, avec une distribution de vitesse préférentielle⁽²⁷⁾. Elle confirme les résultats de nos calculs qui ont montré que des produits de la réaction devaient se trouver dans le préreacteur.

Le dépôt carboné sur la surface du réacteur implique d'autre part que la décomposition se fait dès qu'elle commence sur film carboné et non pas sur quartz propre.

(27) B. B. DAYTON, *Symposium on Vacuum Technology*. Pergamon Press, 1956.

CHAPITRE III

DÉCOMPOSITION HÉTÉROGÈNE DU MERCURE DIMÉTHYLE

La décomposition hétérogène du mercure diméthyle, de formule $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, est décelable à partir de 1 000° K dans notre montage. Les résultats sont les suivants :

L'énergie d'activation de la réaction est de 40 kcal/mole. Les produits principaux sont le mercure, l'éthane et le radical méthyle. Du méthane apparaît aussi comme produit secondaire en faible concentration.

La valeur du rendement de choc de disparition du radical méthyle déterminée à partir des résultats expérimentaux est de :

$$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}.$$

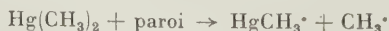
I. — Analyse qualitative des produits de la réaction

L'analyse des produits de la décomposition du mercure diméthyle a été effectuée en suivant les méthodes générales d'analyse par spectrométrie de masse.

L'examen du spectre du mélange ne laisse aucun doute quant à la production de mercure (ion de masse 202) et d'éthane (ion de masse 30).

Le dépouillement, effectué en retranchant successivement les spectres du mercure diméthyle non décomposé, du mercure et de l'éthane, permet de voir apparaître des intensités excédentaires importantes aux masses 13, 14, 15 (radical libre méthyle), et une intensité résiduelle faible à la masse 16, qui ne peut être imputée ni à la présence d'eau, ni à celle du radical méthyle (la correction isotopique entraînerait une intensité beaucoup plus faible).

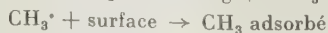
Aucune intensité résiduelle n'apparaît à la masse 217. Le radical HgCH_3 n'est donc pas décelé, ce qui n'exclut pas la réaction suivante comme processus primaire de décomposition :



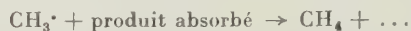
mais implique qu'elle est lente devant la réaction :



L'examen des produits de la réaction permet donc d'écrire le schéma global suivant pour la réaction de décomposition et la réaction principale des radicaux méthyle :



La réaction secondaire de production de méthane est sans doute du type :



sans qu'il soit possible de connaître la substance absorbée qui intervient, étant donné les faibles concentrations mises en jeu.

II. — Ordre de la réaction

L'étude de la réaction de décomposition a été faite pour des pressions comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} mm Hg dans le préreacteur.

Le spectre du mélange réactionnel a été relevé à température constante du réacteur, pour différentes pressions. Aucun changement des intensités relatives n'a été décelé dans le spectre du mélange (à 5 p. 100 près). On peut donc en déduire :

I. que la réaction de décomposition est du 1^{er} ordre ;

II. que la réaction principale de recombinaison des radicaux méthyle est aussi du 1^{er} ordre, puisque la quantité d'éthane formé varie proportionnellement à la pression des radicaux méthyle. La détermination de la quantité de méthane formé est par contre trop peu précise pour en tirer des conclusions quant à l'ordre du processus de sa formation.

III. — Rendement de choc de décomposition. Energie d'activation

La connaissance de la fonction qui relie le rendement élémentaire de décomposition b au rendement global du réacteur B (fig. 7) permet de calculer b en fonction de la température du réacteur. Les résultats sont indiqués sur la figure 13. Ils conduisent à une valeur de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de $E = 40 \pm 4$ kcal/mole, b pouvant se mettre sous la forme :

$$b = 7,9 \cdot 10^4 \cdot 10^{-\frac{40\,000}{4,57\,T}}$$

dans l'intervalle $10^{-4} < b < 2 \cdot 10^{-3}$.

La température limite que peut atteindre le réacteur ne nous a pas permis d'obtenir de résultats pour un rendement global de réacteur supérieur à 0,5.

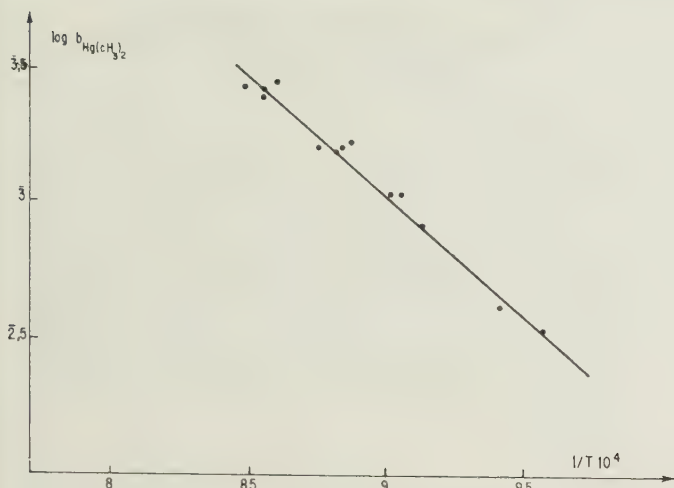


FIG. 13. — Décomposition du mercure diméthyle : variations du rendement de choc, avec la température du réacteur.

IV. — Spectre de masse du radical méthyle

Le spectre de masse du radical méthyle, déterminé à partir de la décomposition du mercure diméthyle est le suivant :

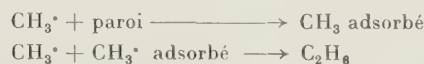
TABLEAU B-III-1

CH ₃ ⁺	. . .	100
CH ₂ ⁺	. . .	35,5 ± 2 (10 mesures)
CH ⁺	. . .	6 ± 1,5 »

Il est extrêmement voisin de celui que nous avons obtenu en utilisant la décomposition du PDBT, lors de nos premières expériences. Aucun doute n'est permis quant à la production de ce même radical dans les deux décompositions.

V. — Probabilité de recombinaison des radicaux méthyle

Dans la mesure où la quantité de méthane formé peut être négligée devant la quantité d'éthane formé (à 15 p. 100 près environ), la connaissance de la sensibilité spectrométrique du radical CH₃, obtenue à partir de la décomposition du PDBT, permet de calculer à nouveau le rendement de choc de disparition de ce radical, correspondant à l'ensemble des deux réactions :



L'ensemble des résultats conduit à $(0,58 \pm 0,06)$ pour la fraction recombinaison dans le préreacteur β , ce qui donne au rendement de choc de disparition la valeur :

$$b' = \frac{\Phi\beta}{(1-\beta)\mu} = (1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}.$$

VI. — Remarques

I. De même que dans le cas du PBDT, nous avons vérifié que l'énergie d'activation de la réaction de recombinaison des radicaux méthyle est négligeable, en chauffant le préreacteur jusqu'à 500° C.

II. La décomposition du mercure diméthyle ne s'accompagne pas de dépôts carbonés visibles, même après un temps long de fonctionnement du réacteur. En utilisant la décomposition du PBDT, nous avons volontairement déposé du carbone, sur les parois du réacteur et du préreacteur. Nous n'avons décelé aucun changement dans le rendement de décomposition du mercure diméthyle, à température du réacteur identique, et aucun changement dans le rendement de recombinaison des radicaux méthyle.

CHAPITRE IV

DÉCOMPOSITION HÉTÉROGÈNE DU MERCURE DIÉTHYLE

La décomposition du mercure diéthyle, de formule Hg(C₂H₅)₂ est décelée à partir de 700° K et devient pratiquement complète vers 1 100° K. Les résultats sont les suivants :

L'énergie d'activation est de 26 kcal/mole. Les produits sont le mercure, l'éthane, l'éthylène, le butane et le radical éthyle. L'étude de la réaction dans des conditions différentes de recombinaison des radicaux, permet de déterminer la sensibilité du spectromètre

au radical éthyle, son spectre de masse, et d'en déduire la valeur $(4 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ pour le rendement de choc de disparition de ce radical.

I. — Analyse qualitative des produits de la réaction

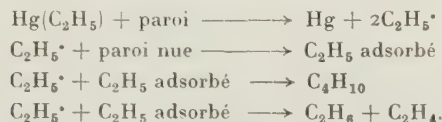
Le spectre du mélange réactionnel laisse apparaître des intensités élevées aux ions de masse 202, 58, 43, 30, 29, 28 et 27, de même qu'une intensité plus faible à

l'ion de nombre de masse 13,5, qui implique la présence d'éthylène. Si l'on retranche successivement les spectres du mercure diéthyle restant, du mercure, du butane (à partir de l'ion de masse 43), de l'éthane (à partir de l'ion de masse 30), les seules intensités excédentaires se trouvent à des nombres de masse inférieurs à 30. Il est vraisemblable d'admettre que l'éthane est formé comme dans la réaction homogène, par la réaction de disproportionation :



De la quantité d'éthane, dans le mélange, on déduit celle d'éthylène, dont on peut alors retrancher le spectre.

Le spectre restant ne comprend plus dans ce cas que des intensités importantes pour les ions de masse 29, 28, 27 et des intensités plus faibles pour les ions de masse 13, 14 et 15, l'ion de masse 13,5 ayant été complètement éliminé. Ce spectre peut être attribué au radical éthyle et le schéma global des réactions s'écrit :



II. — Ordre de la réaction de décomposition et des réactions de recombinaison

La méthode qui a été utilisée pour le PDBT et le mercure diméthyle a encore été employée avec les mêmes résultats et conclusions :

¹⁰ La réaction de décomposition du mercure diéthyle est du premier ordre par rapport à la concentration en mercure diméthyle.

²⁰ Les réactions de recombinaison des radicaux éthyle sont du premier ordre par rapport à la concentration en radicaux.

III. — Rendement de choc de décomposition. Energie d'activation

L'étude de la réaction en fonction de la température du réacteur conduit aux résultats représentés sur la figure 14. On peut en déduire que la valeur de l'énergie d'activation de la réaction hétérogène de décomposition est $E = 26 \pm 4$ kcal/mole. Dans l'intervalle $5 \cdot 10^{-4} < b < 6 \cdot 10^{-3}$, le rendement élémentaire de décomposition se met sous la forme :

$$b = 1,4 \cdot 10^4 \cdot 10^{-\frac{26\,000}{4,57\,T}}$$

IV. — Comparaison d'expériences à différents taux de recombinaison des radicaux éthyle

Comme dans le cas du peroxyde de dibutyle tertiaire, nous avons procédé à une série d'expériences dans des conditions différentes de recombinaison des radicaux éthyle. Les prévisions sont analogues, malgré la présence d'une réaction concurrente de recombinaison conduisant à la production d'éthane et d'éthylène, c'est-à-dire que la concentration des radicaux éthyle dans la chambre d'ionisation doit dépendre linéairement de la somme des concentrations de butane et d'éthane, dans la mesure où l'équation stœchiométrique peut s'écrire :



Nous avons vérifié que la quantité d'éthane formé était proportionnelle à la quantité de butane, le rapport étant 0,2. La figure 15 indique les résultats obtenus (l'intensité de l'ion $(30^+, \text{C}_2\text{H}_6)$ a été transformée en intensité équivalente de butane et ajoutée à celle de l'ion $(43^+, \text{C}_4\text{H}_{10})$). On obtient bien une droite et l'abscisse et l'ordonnée à l'origine conduisent à :

$$j(29^+, \text{C}_2\text{H}_5)_{\text{max.}} = 366 \text{ (recombinaison nulle)}$$

et :

$$j(43^+, \text{C}_4\text{H}_{10})_{\text{max.}} \text{ (corrigée)} = 740 \text{ (recombinaison complète)}$$

pour une variation de 100 unités arbitraires de l'intensité de l'ion $(260^+, \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$.

V. — Spectre de masse du radical éthyle. Sensibilité du spectromètre à ce radical

Le spectre de masse du radical éthyle est le suivant :

Ion	Intensité
—	—
29 ⁺	51 ± 4
28 ⁺	99 ± 10
27 ⁺	100
25 ⁺	47,5 ± 5
25 ⁺	9,7 ± 0,4

Les valeurs des probabilités de formation des ions de plus faible masse sont trop peu précises pour pouvoir être indiquées.

Comme dans le cas du PDBT, l'interprétation de la figure 15 permet de connaître la sensibilité du spectromètre au radical éthyle. On obtient :

$$\left[\frac{j(29^+, \text{C}_2\text{H}_5)}{j(43^+, \text{C}_4\text{H}_{10})} \right]_{\text{même pression}} = 0,35$$

ou si l'on préfère :

$$\left[\frac{j(29^+, \text{C}_2\text{H}_5)}{j(30^+, \text{C}_2\text{H}_6)} \right]_{\text{même pression}} = 1,8.$$

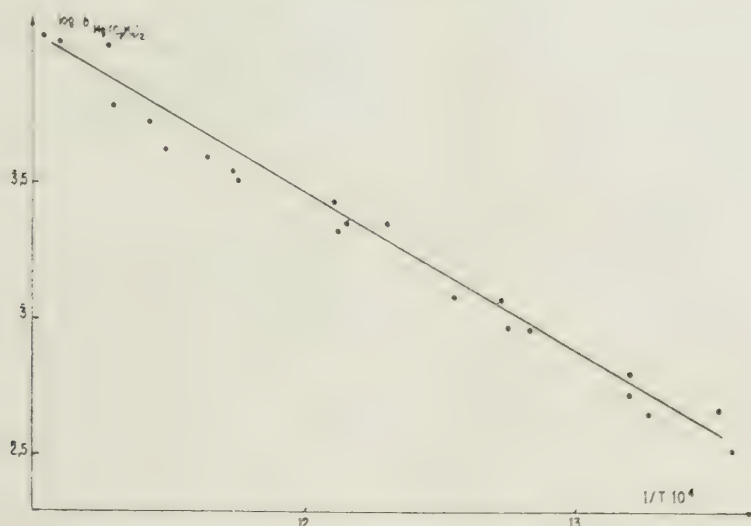


FIG. 14. — Décomposition du mercure diéthyle : variations du rendement de choc, avec la température du réacteur.

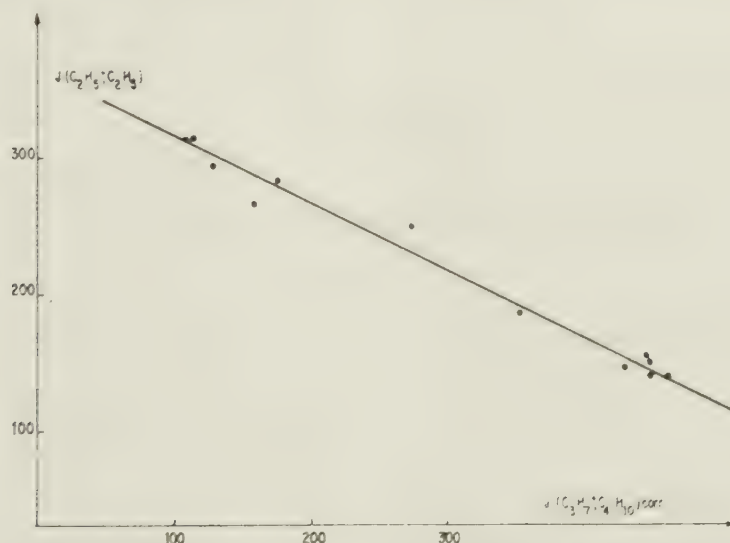
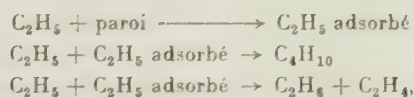


FIG. 15. — Intensités des ions 29^+ et 43^+ , dues respectivement aux radicaux éthyle et au butane (celle-ci étant multipliée par 1,2 pour tenir compte de la réaction de formation d'éthane), pour une variation 100, de l'intensité de l'ion parent du mercure diéthyle, à différents rendements de recombinaison dans la chambre d'ionisation.

VI. — Probabilité de recombinaison des radicaux éthyle

Les intensités maxima que nous avons déterminées permettent de calculer le rendement de recombinaison des radicaux éthyle à la sortie du réacteur et dans le préréacteur. Ces quantités ($B_{rec.}$, $\beta_{C_2H_5}$) sont reportées sur la figure 16.

On en déduit le rendement de choc de disparition des radicaux éthyle correspondant à l'ensemble des trois processus :



On obtient :

$$b' = \Phi\beta/(1 - \beta)\mu = (4 \pm 2) \cdot 10^{-4}.$$

La précision de ce résultat est moins bonne que dans le cas des radicaux méthyle en raison des nombreuses soustractions de spectres de masse à effectuer pour connaître l'intensité de l'ion (29^+ , C_2H_5).

Le rapport des débits d'éthane et de butane, à la

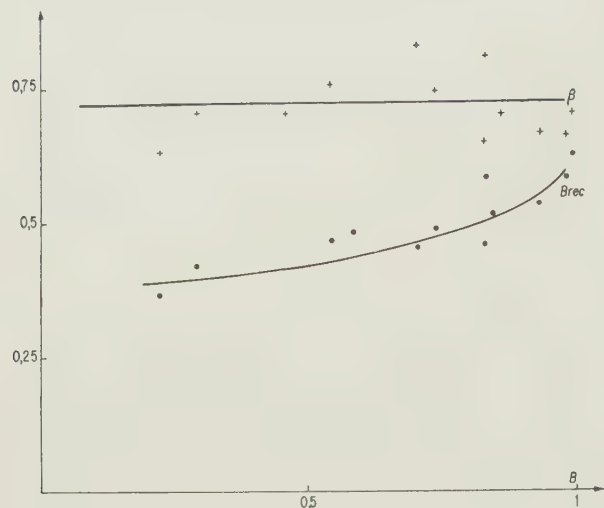
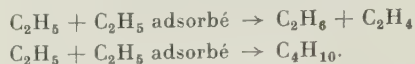


FIG. 16. — Rendements de recombinaison des radicaux éthyle, dans le préreacteur et à la sortie du réacteur.

sortie du réacteur, égal à 0,2, indique d'autre part l'importance relative des deux réactions :



VII. — Remarques

1° Comme dans le cas de la décomposition du PDBT et du mercure diméthyle, nous avons vérifié que l'énergie d'activation des réactions de recombinaison des radicaux éthyle était nulle en portant le préreacteur à des températures comprises entre 20° C et 400° C.

2° La décomposition du mercure diéthyle ne s'accompagne pas de dépôts carbonés. Après avoir déposé du carbone sur les parois du réacteur et du préreacteur, par décomposition de PDBT, nous n'avons constaté aucun changement dans les valeurs du rendement de décomposition du mercure diméthyle, et dans le rendement de recombinaison des radicaux éthyle, à température identique du réacteur.

CHAPITRE V

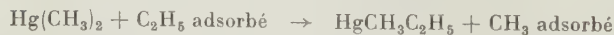
DÉCOMPOSITION SIMULTANÉE DE MERCURE DIMÉTHYLE ET DIÉTHYLE

Il était intéressant d'examiner si la décomposition simultanée de $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ et de $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ résulterait de la simple superposition de deux phénomènes indépendants ou bien donnerait naissance à de nouveaux produits, nés de l'interaction des phénomènes.

I. — Résultats

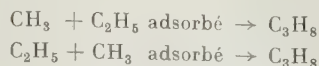
Les résultats sont qualitativement les suivants :

(i) Tant que la température est trop basse pour que le mercure diméthyle se décompose, les produits formés sont *uniquement* ceux de la décomposition du mercure diéthyle. Ce résultat exclut la possibilité d'une réaction de dismutation :



et de toute réaction analogue.

(ii) A plus haute température, quand les deux substances se décomposent simultanément, il apparaît un nouveau produit, le *propane*, sans doute formé par les réactions :



dont les rendements de chocs élémentaires sont respectivement $b(\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5)$ et $b(\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3)$. Pour évaluer

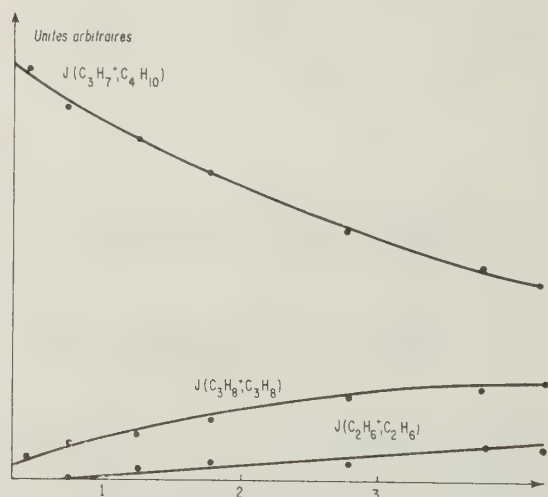
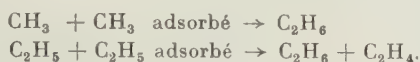


FIG. 17. — Intensités des ions dus au butane, propane, éthane, à 900° C, en fonction du rapport des débits de mercure diméthyle et diéthyle à la sortie du réacteur, en l'absence de décomposition. Sous la même pression :

$$\begin{aligned} j(44^+, \text{C}_3\text{H}_8) &= 0,204. \quad j(43^+, \text{C}_4\text{H}_{10}). \\ j(30^+, \text{C}_2\text{H}_6) &= 0,197. \quad j(43^+, \text{C}_4\text{H}_{10}). \end{aligned}$$

l'importance relative de ces deux vitesses de réaction, nous avons procédé à une série d'expériences à une température de 900° C, où 98 p. 100 du mercure diéthylo et 50 p. 100 du mercure diméthyle sont décomposés, à la sortie du réacteur. Le rapport des débits des deux substances a été varié de 0,42 à 4,2, comme le montre la figure 17.

Le dépouillement du spectre du mélange est assez complexe, puisqu'il comporte les substances suivantes : mercure diméthyle et diéthylo, éthane, éthylène, propane, butane, et les radicaux méthyle et éthyle. De plus, l'éthane est formé par les deux processus :



II. — Rendements globaux de disparition des radicaux méthyle et éthyle

Afin d'améliorer la précision des résultats, ces rendements ont été calculés à partir des concentrations dans la chambre d'ionisation des produits des réactions des radicaux libres, en tenant compte des équations suivantes (bilans de matière) :

$$\frac{[\text{CH}_3]}{\sqrt{15}} + \frac{2[\text{C}_2\text{H}_6]}{\sqrt{30}} + \frac{[\text{C}_3\text{H}_8]}{\sqrt{44}} = \frac{2\Delta[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]}{\sqrt{232}}$$

et :

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_5]}{\sqrt{29}} + \frac{2[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{\sqrt{58}} + \frac{2[\text{C}_2\text{H}_6]}{\sqrt{30}} + \frac{[\text{C}_3\text{H}_8]}{\sqrt{44}} = \frac{2\Delta[\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]}{\sqrt{260}}$$

dans lesquelles les concentrations d'éthane sont rapportées aux deux processus de formation de l'éthane. La quantité d'éthane due à chacun de ces deux processus a été calculée, en tenant compte du fait que la recombinaison des radicaux éthyle donne une molécule d'éthane pour cinq de butane. A partir des rendements à la sortie du réacteur, nous avons obtenu les rendements de recombinaison dans le préreacteur (voir tableau B-V-I), β_{CH_3} , et $\beta_{\text{C}_2\text{H}_5}$.

III. — Modèle d'une couche adsorbée

L'ensemble des résultats qualitatifs conduit à penser que les réactions des radicaux méthyle et éthyle ont lieu lorsqu'un radical méthyle ou éthyle frappe un radical méthyle ou éthyle, adsorbé sur la paroi du préreacteur. A partir d'un tel modèle, nous avons déduit dans le chapitre A-IV les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{\dot{\text{N}}_{\text{C}_2\text{H}_5}}{\dot{\text{N}}_{\text{C}_2\text{H}_6}} &= \frac{b(\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5) + b(\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3)}{b(\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5)} \frac{\theta_{\text{CH}_3}}{\theta_{\text{C}_2\text{H}_5}} \\ \frac{\theta_{\text{CH}_3}}{\theta_{\text{C}_2\text{H}_5}} &= \frac{C_0 \text{Hg}(\text{CH}_3)_2 \times (252)^{1/2} \times \alpha_{\text{Hg}(\text{CH}_3)_2}}{C_0 \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \times (232)^{1/2} \times \alpha_{\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2}} \times \frac{1 - \beta_{\text{CH}_3}}{1 - \beta_{\text{C}_2\text{H}_5}}\end{aligned}$$

Thèse A. CASSUTO, 1962

avec α fraction décomposée, β fraction des radicaux recombinée, dans le préreacteur. On peut vérifier la validité du modèle adopté, en calculant le rapport :

$$y = \frac{b(\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5) + b(\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3)}{b(\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5)}$$

qui doit être indépendant du rapport des débits de mercure diméthyle et diéthylo à l'entrée du préreacteur. L'ensemble des résultats, après calculs, est donné dans le tableau suivant :

TABEAU B-V-I

$\frac{\sqrt{260} \cdot C_0 \text{Hg}(\text{CH}_3)_2}{\sqrt{232} \cdot C_0 \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2}$	$1 - \beta_{\text{C}_2\text{H}_5}$	$1 - \beta_{\text{CH}_3}$	$\theta_{\text{CH}_3}/\theta_{\text{C}_2\text{H}_5}$	y
4,2	0,275	0,505	2,57	1,55
3,78	0,3	0,41	1,72	1,9
2,8	0,28	0,505	1,68	1,54
1,92	0,305	0,45	0,945	1,515
1,27	0,3	0,465	0,605	1,45
0,745	0,305	0,515	0,42	1,57
0,421	0,315	0,49	0,22	1,55

La valeur moyenne de y est alors $1,52 \pm 0,7$. Mais β_{CH_3} et $\beta_{\text{C}_2\text{H}_5}$ sont pratiquement indépendants des rapports des degrés de recouvrement en radicaux méthyle et éthyle, et équivalents aux valeurs trouvées dans le cas de la décomposition du mercure diméthyle et du mercure diéthylo.

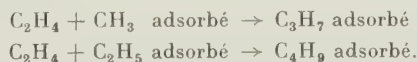
Cette constance permet d'écrire :

$$\begin{aligned}b(\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3) &\simeq b(\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5) \\ b(\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5) &\simeq b(\text{CH}_3, \text{CH}_3).\end{aligned}$$

Il est donc possible d'obtenir une nouvelle fois la valeur de la quantité y , puisque les résultats des chapitres précédents (B-II, III, IV), nous ont conduit aux valeurs des rendements de choc de disparition des radicaux méthyle et éthyle, qui sont proportionnelles à $b(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$ et $b(\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5)$. On trouve encore approximativement la valeur 1,5.

L'ensemble des résultats est donc cohérent et conforme au modèle que nous nous sommes donné.

Annexe : Décomposition de mercure diméthyle ou diéthylo en présence d'éthylène. — Nous avons décomposé du mercure diméthyle ou diéthylo en présence d'éthylène, de manière à étudier éventuellement des réactions du type :



Le rapport des pressions d'éthylène et de mercure diméthyle ou diéthylo a été varié dans l'intervalle 0,5-10, sans que nous ayons pu déceler l'apparition de produits nouveaux. Ces réactions ont donc une probabilité très faible de se produire.

CHAPITRE VI

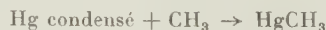
ESSAIS DE RÉACTIONS DES RADICAUX MÉTHYLE A BASSE TEMPÉRATURE

ESSAIS DE REACTION DES RADICAUX MÉTHYLE AVEC LE MERCURE

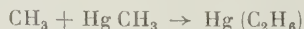
Dans les dernières années, un grand nombre d'études a été consacré aux réactions de radicaux libres, à basse température, et au « piégeage » de ces radicaux, dans des « matrices » ⁽²⁸⁾. La technique généralement utilisée pour ces études est la résonance électronique de spin, mais Le Goff a montré ⁽²⁹⁾ que la spectrométrie de masse permettait aussi d'obtenir des informations sur ces réactions.

Afin d'étudier les réactions des radicaux méthyle à basse température, nous les avons produites en décomposant du mercure diméthyle dans le réacteur de 25 mm. La chambre de réaction était constituée par la chambre d'ionisation du spectromètre, elle-même, dont la température pouvait être fixée entre 200° C et — 100° C. En dessous de — 10° environ, le mercure formé dans la décomposition du mercure diméthyle se condensait sur les parois de la chambre d'ionisation, et les radicaux méthyle effusant du réacteur avaient la possibilité de réagir avec ce mercure pour reformer du mercure diméthyle. Nous n'avons décelé aucune variation dans la probabilité de recombinaison des radicaux méthyle, mesurée grâce à la détermination de la concentration stationnaire d'éthane dans la chambre d'ionisation. De même, nous n'avons pas pu déceler de réaction des radicaux méthyle avec le mercure.

Le dépouillement des résultats expérimentaux a nécessité une étude préliminaire des variations des spectres de masse avec la température de la chambre d'ionisation ⁽²⁶⁾. Les caractéristiques géométriques de celle-ci permettent de fixer à $3 \cdot 10^{-3}$ la valeur maximum du rendement de choc des réactions :



suivie de :



I. — Quantité d'éthane formé

Nous avons procédé à une série d'expériences à température de réacteur constante (900° C), en modifiant la température de la chambre d'ionisation. Les gaz introduits étaient le mercure diméthyle et le néon (gaz de référence). L'étude préliminaire des variations des spectres de masse du mercure diméthyle et de

l'éthane en fonction de la température de la chambre d'ionisation donnait la possibilité de calculer le hauteur de pic $j(30^+, \text{C}_2\text{H}_6)$ et de la ramener à une température de référence (210° C).

Les résultats qui donnent ces valeurs corrigées, comparées à celle obtenue lorsque la chambre d'ionisation était réellement à 210° sont les suivants :

TABLEAU B-VI-I

Température Chambre d'ionisation ° C	$j(30^+, \text{C}_2\text{H}_6) t_s$ corrigée $j(30^+, \text{C}_2\text{H}_6) 210^\circ \text{C}$
210	1
175	1,13
166	1,11
102	0,96
20	1,04
— 32	1,2
— 51	1,3
— 60,5	1,15
— 75	1,21
— 90	0,92

L'ensemble des résultats est évidemment peu précis en raison des corrections successives à apporter pour calculer l'intensité de l'ion de masse 30 de l'éthane formé par la recombinaison des radicaux méthyle, mais, indique une constance approximative de la quantité d'éthane formé.

Ce résultat confirme l'impossibilité d'une forte énergie d'activation de la réaction :



II. — Rendement de décomposition du mercure diméthyle

Nous avons pensé que le meilleur moyen d'étudier la possibilité des réactions :



sur les parois de la chambre d'ionisation était de mesurer

⁽²⁸⁾ A. M. BASS et H. P. BROIDA, *Formation and trapping of free radicals*. Academie Press, 1960.

⁽²⁹⁾ L. P. BLANCHARD et P. LE GOFF, *Conférence on Mass Spectrometry*, Londres, 1958.

le rendement de décomposition du mercure diméthyle à température du réacteur constante (900°), à des températures de la chambre d'ionisation suffisamment basses pour que du mercure soit condensé sur ses parois, et de le comparer au rendement obtenu, pour la même température de réacteur, lorsque la chambre était à 210°. La difficulté majeure provenait des modifications de la température de la chambre d'ionisation, lorsque le réacteur était porté à 900° C, malgré la présence d'écrans de rayonnement. Les résultats rapportés au rendement déterminé à une température de 210°, sont reportés sur le tableau B-VI-2.

TABLEAU B-VI-2

Température chambre d'ionisation °C	B _{déc.} /B _{déc.} (210° C)
210	1
175	1,03
166	0,95
102	0,96
20	1,12
— 32	1,08
— 51	0,97
— 60,5	1,03
— 75	1,07
— 90	0,94

Aucune variation du rendement de décomposition n'est décelable à 10 p. 100 près.

III. — Evaporation des produits condensés

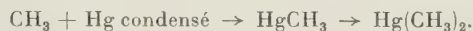
Les produits de la réaction des radicaux méthyle n'apparaissant pas dans la phase gazeuse, nous les avons recherchés dans la phase condensée, c'est-à-dire dans le mercure déposé sur les parois de la chambre d'ionisation. Pour cela, nous avons produit la décomposition à température de la chambre suffisamment basse pour condenser le mercure, puis nous avons réchauffé

celle-ci progressivement, jusqu'à évaporation du mercure après avoir arrêté l'introduction de mercure diméthyle soit en observant l'ensemble du spectre de masse sur l'écran d'un oscillographe cathodique, soit en enregistrant l'intensité d'un ion de masse déterminée. Il n'apparaît lors de l'évaporation du mercure, aucun produit en dehors du mercure lui-même.

Aucune réaction des radicaux conduisant à des produits condensés ou « gelés » dans la matrice de mercure, n'est donc décelable.

IV. — Conclusions

Le fait que nous n'ayons pas observé de réaction des radicaux méthyle avec le mercure permet de fixer un ordre de grandeur maximum du rendement de choc de la réaction :



En effet, le nombre moyen de chocs subis par une particule avant de sortir de la chambre d'ionisation est 55 (partie B, chapitre I^{er}). Nos erreurs dans la détermination du rendement de décomposition, sont de l'ordre de 10 p. 100. La valeur limite du rendement des réactions des radicaux avec le mercure, à partir desquelles elles deviennent décelables, est de l'ordre de 15 p. 100, compte tenu du fait qu'il ne sort du réacteur que 70 p. 100 des radicaux formés par la décomposition du mercure diméthyle en raison des recombinaisons sur les parois du préréacteur. Si nous appliquons la formule donnée par Le Goff ⁽²¹⁾, pour les réacteurs courts, nous obtenons :

$$b' < 3 \cdot 10^{-3}.$$

Ce résultat n'est pas en contradiction avec ceux obtenus par la technique des miroirs ⁽³⁰⁾, puisqu'un rendement de choc de l'ordre de 10^{-3} , donc 10 fois supérieur à celui de production d'éthane, suffirait à expliquer que les radicaux méthyle réagissent plus facilement avec le mercure qu'entre eux.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION DES RÉSULTATS

I. — Justification des hypothèses de calcul

Rappelons les principales hypothèses faites pour aboutir aux relations de la 1^{re} partie, et interpréter nos résultats expérimentaux :

(i) Des produits de la réaction retournent dans le préréacteur.

(ii) La majeure partie des recombinaisons des radicaux libres a lieu sur les parois du préréacteur, à condition que le rendement de choc sur parois métal-

⁽³⁰⁾ K. W. SAUNDERS et H. A. TAYLOR, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 616.

liques ne soit pas très supérieur à celui sur quartz.

La preuve expérimentale qualitative de la recombinaison des radicaux libres, et donc simultanément, de la présence de produits de la réaction de décomposition, en amont du réacteur, est obtenue en mettant le pré-réacteur en communication avec une pompe annexe. En effet, cette modification entraîne une diminution du rendement de recombinaison ($\times 1/3$, pour un débit de gaz vers le spectromètre divisé par 2), dans les limites prévues par les calculs.

Nous avons montré ensuite que l'énergie d'activation des réactions de recombinaison des radicaux méthyle et éthyle est négligeable, en variant la température du pré-réacteur, dans un large domaine, ce qui justifie les approximations que nous avons faites en négligeant les recombinaisons dans le réacteur.

Les résultats expérimentaux qui permettent de dire que les recombinaisons sur les parois de la chambre d'ionisation sont aussi négligeables sont les suivants :

(i) Les valeurs du rendement de recombinaison à la sortie du réacteur, dans notre montage, varient en fonction du rendement de décomposition et les corrections que nous avons appliquées conduisent à des valeurs constantes du rendement de recombinaison, dans le pré-réacteur, en particulier pour les radicaux méthyle.

(ii) Nous avons fait au début de notre travail, une série d'expériences, dans lesquelles, le nombre de chocs subis sur les parois métalliques de la chambre d'ionisation était sans doute supérieur à 500. Malgré ce nombre de chocs élevé, des radicaux étaient encore analysés. Ces résultats donnent un ordre de grandeur maximum du rendement de choc de disparition des radicaux méthyle égal à 10^{-3} .

(iii) Depuis Eltenton, de nombreux auteurs ont détecté des radicaux libres en quantités importantes, par spectrométrie de masse, *malgré la présence des parois métalliques de la chambre d'ionisation*.

(iv) Le Goff ⁽⁸⁾ a calculé une valeur maximum du rendement de choc de disparition des radicaux méthyle à partir de résultats obtenus dans un montage où les chocs avaient *tous lieu* sur des parois métalliques (tungstène, molybdène et cuivre). Il aboutit à $b' < 5 \cdot 10^{-4}$.

Cet ensemble de résultats tend donc à montrer que non seulement le rendement de choc des radicaux alcoyle, sur parois métalliques n'est pas égal à 1 comme d'autres auteurs l'admettent ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾, mais qu'il est sans doute de l'ordre de 10^{-3} , 10^{-4} et donc équivalent à celui que nous avons déterminé sur parois de quartz ou de carbone, en négligeant les recombinaisons sur les

parois de la chambre d'ionisation, en raison des nombres de chocs sur les différentes parties de l'appareil.

Il convient pourtant de remarquer que les résultats ont été obtenus dans la plupart des cas, sur des surfaces métalliques non dégazées et sans doute, recouvertes de substances fortement chimisorbées, comme de l'oxygène par exemple.

II. — Résultats concernant les décompositions

a) Résultats communs aux substances étudiées. —

Les caractéristiques communes des décompositions étudiées sont les suivantes :

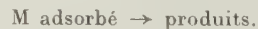
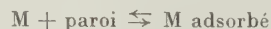
(i) Le rôle de la surface dans l'acte chimique ne peut faire aucun doute, en raison de l'abaissement important des énergies d'activation (10 à 25 kcal/mole) par rapport aux réactions homogènes correspondantes.

(ii) Les réactions sont toutes d'ordre 1 par rapport à la concentration de la substance étudiée et par conséquent, le degré de recouvrement de la surface en molécules initiales est proportionnel à la pression de ces molécules.

(iii) Si la décomposition du PDBT se fait toujours sur surface carbonée et n'entraîne aucune conclusion particulière, l'étude comparée de la décomposition du mercure diméthyle, sur quartz et sur carbone, permet de dire que l'effet catalytique de ces deux surfaces est équivalent.

Les résultats (i) et (ii) entraînent les conséquences suivantes :

— Puisque l'ordre apparent de la réaction est égal à 1, les molécules étudiées doivent se *chimisorber faiblement, d'une manière non dissociative* ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾ et on peut écrire le schéma réactionnel pour l'ensemble des molécules :



— Les produits des réactions de décomposition, y compris les radicaux formés ne doivent pas avoir d'influence *retardatrice* sur les réactions ⁽³⁶⁾. Ils ne peuvent donc pas se chimisorber fortement sur les sites qu'occupent le PDBT, le mercure diméthyle ou diéthyle.

b) Comparaison avec les résultats de la littérature. — Aucune valeur n'existe dans la littérature pour les énergies d'activation de décompositions hétérogènes des substances que nous avons étudiées. Certains résultats qualitatifs sont simplement indiqués. Langer et Hipple ⁽¹⁴⁾ ⁽³⁷⁾ ont décomposé du mercure

⁽³¹⁾ J. E. INGRAM, *Free radicals as studied by electron spin resonance*, Butterworths, 1958, 14.

⁽³²⁾ G. J. MINKOFF, *Frozen free radicals*. Interscience Publishers, 1960.

⁽³³⁾ I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **38**, 2221.

⁽³⁴⁾ I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361.

⁽³⁵⁾ B. M. W. TRAPNELL, *Chemisorption*, Butterworths, 1955.

⁽³⁶⁾ C. N. HINSHELWOOD, *The kinetics of chemical change*, Oxford, 1945.

⁽³⁷⁾ A. LANGER, J. A. HIPPLE et D. P. STEVENSON, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1836.

diméthyle, dans un montage analogue à celui que nous avons utilisé, mais où le réacteur de quartz était chauffé sur une partie de sa longueur. Les produits de la réaction sont identiques à ceux que nous avons trouvés, mais il est impossible de calculer une énergie d'activation et une valeur du facteur de fréquence, en fonction de leurs résultats. Ils signalent un maximum aigu de la concentration des radicaux méthyle, lorsque la température du réacteur augmente, et attribuent ce phénomène à un processus de décomposition différent. Ce phénomène a encore lieu pour d'autres substances productrices de radicaux méthyle.

Nous avons montré que la présence d'un maximum, dans le cas de notre montage, s'expliquait par les variations du rapport :

$$\alpha/B = \frac{\text{fraction décomposée dans le préreacteur}}{\text{fraction décomposée à la sortie du réacteur}};$$

en tenant compte de cet effet, nous avons déterminé une valeur constante du rendement de choc de disparition des radicaux méthyle, que la substance de départ soit le PDBT ou le mercure diméthyle. Dans le montage de Hipple, les recombinaisons des radicaux ont lieu sur les parois du réacteur et de la chambre d'ionisation. Le phénomène qu'il signale peut être un effet instrumental. En effet, nous pouvons schématiser son réacteur par un cylindre chauffé uniformément, dans lequel les gaz effluent par un trou en paroi mince. Les nombres de chocs dont dépend le rendement de recombinaison varient en fonction du pourcentage décomposé. Une augmentation de ces nombres moyens de chocs expliquerait les résultats.

Lossing ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁹⁾ a aussi utilisé un réacteur analogue, pour décomposer du mercure diéthyle. Les produits principaux de la réaction sont identiques à ceux que nous avons trouvés. Le rapport de l'éthane au butane est 0,35 à 800° C, température à laquelle le mercure diéthyle est presque totalement décomposé. Nous avons déterminé une valeur de 0,2 à 0,25 du même ordre de grandeur. A cette température, le radical éthyle donne une contribution de 50 p. 100 à la hauteur du pic de masse 29, comme dans nos propres résultats.

Le Goff a décomposé du PDBT sur ruban de tungstène et analysé les produits par spectrométrie de masse. La valeur de l'énergie d'activation qu'il détermine est de 13 ± 5 kcal/mole, mais il précise que ce résultat représente un ordre de grandeur, en raison de la technique utilisée pour connaître la température du tungstène. Pourtant, il trouve un rendement de choc de $3 \cdot 10^{-1}$ à 900° K alors que par extrapolation, nous obtenons $5 \cdot 10^{-1}$. Cet accord, peut-être fortuit, car la précision de ces résultats est médiocre et notre extrapolation hasardeuse, s'expliquerait en tenant compte du fait

que la décomposition du PDBT produit du carbone, et que dans son montage expérimental comme dans le nôtre, la décomposition a lieu sur carbone.

III. — Radicaux libres

L'étude des produits des réactions de décomposition nous a permis de dégager un certain nombre de renseignements sur les radicaux libres formés et leurs réactions :

a) Le spectre de masse du radical méthyle, que nous avons déterminé à partir de la décomposition du PDBT et du mercure diméthyle est en excellent accord avec celui donné par Le Goff ⁽⁶⁾. Par contre, la valeur de la sensibilité spectrométrique au radical méthyle, que nous avons trouvée, est trois fois plus forte que celle obtenue par Lossing ⁽³⁸⁾, dans la décomposition homogène du mercure diméthyle et du PDBT. Nous avons utilisé deux méthodes qui nous permettaient de connaître cette sensibilité :

— La première consistait à mesurer la sensibilité du spectromètre à l'éthane et à déterminer par le calcul la concentration en radical méthyle, dans la chambre d'ionisation, en tenant compte de la correction des racines des masses (chapitre B-I) et du bilan de matière.

— La deuxième, beaucoup plus directe, consistait à mesurer les intensités ioniques de l'ion (CH_3^+ , CH_3) et de l'ion (C_2H_6^+ , C_2H_6) pour des degrés de recombinaison différents dans la chambre d'ionisation (chapitres B-II, B-IV).

Ces deux méthodes conduisent à des résultats en accord à 20 p. 100. Nous ne pouvons donc pas mettre en doute nos résultats, d'autant plus que des raisonnements analogues conduisent à une valeur convenable du coefficient stœchiométrique de production d'acétone, dans la décomposition du PDBT. La seule raison qui expliquerait le désaccord avec les résultats de Lossing, serait une vitesse de pompage dépendant de la masse moléculaire au niveau de son réacteur.

Il est assez curieux de constater que les valeurs des sensibilités aux radicaux méthyle et éthyle, obtenues à partir de nos résultats, sont à peu près identiques, lorsqu'on les compare à celles pour l'éthane et le butane. On a :

$$\left[\frac{j(\text{CH}_3^+, \text{CH}_3)}{j(\text{CH}_4^+, \text{CH}_4)} \right]_{\text{même pression}} = 1,7;$$

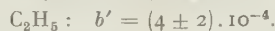
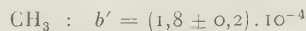
$$\left[\frac{j(\text{C}_2\text{H}_5^+, \text{C}_2\text{H}_5)}{j(\text{C}_2\text{H}_6^+, \text{C}_2\text{H}_6)} \right]_{\text{même pression}} = 1,8.$$

b) Les réactions de recombinaison des radicaux méthyle et éthyle, en régime hétérogène, sont du 1^{er} ordre, dans le domaine de pressions, 10^{-4} , 10^{-2} mm

⁽³⁸⁾ F. P. LOSSING et A. W. TICKNER, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 907.

et leur énergie d'activation est négligeable. Elles ont la même vitesse sur quartz et carbone.

Les valeurs des rendements de chocs de *disparition* des radicaux sur quartz et carbone sont les suivantes :



Nous avons aussi trouvé que le rendement de choc des *réactions* :



était approximativement égal à 1,5 fois le rendement de choc de la réaction :



Qualitativement, on peut donc dire que les rendements de chocs de *réaction* des radicaux méthyle et éthyle, avec les radicaux méthyle et éthyle adsorbés, sont à peu près équivalents. Il en va de même pour les radicaux propyle, pour lesquels Robertson trouve un rendement de choc de disparition de $5 \cdot 10^{-5}$.

c) Dans la discussion du chapitre A-IV, nous avons donné une interprétation des rendements de chocs de disparition, en fonction des rendements de choc de réaction et nous avons abouti à la formule :

$$b' = 2\eta \frac{b(\text{RR})}{1 + b(\text{RR})}$$

où η est la fraction de surface accessible à l'adsorption des radicaux libres.

Le fait que les réactions de décomposition ne soient pas retardées par les radicaux libres formés, implique que ceux-ci ne peuvent se chimisorber que sur une très faible fraction de la surface, si du moins on admet que les molécules de PDBT, de mercure diméthyle et diéthyle, faiblement adsorbables, ont, elles, la possibilité de se chimisorber en tout point.

L'imprécision sur la détermination expérimentale de l'ordre (chapitre B-II, B-III, B-IV) conduit à :

$$\eta \lesssim 10^{-2}$$

mais d'autre part, le rendement de choc $b(\text{RR})$, de la réaction :



peut être au maximum, égal à 1. Le rendement de choc de *disparition* des radicaux méthyle, éthyle, propyle, étant approximativement égal à $2 \cdot 10^{-4}$, il vient :

$$\eta \cdot b(\text{RR}) \simeq 10^{-4}$$

et la fraction η est donc au minimum égale à 10^{-4} environ, soit finalement :

$10^{-4} < \eta \lesssim 10^{-2}$
$10^{-2} < b(\text{RR}) \leq 1$

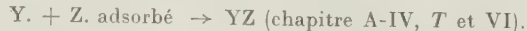
NOTATIONS (Symboles)

a : Section efficace de pompage du réservoir (chapitre II, § II).

b : Rendement élémentaire de décomposition (chapitre A-I, § V).

b' : Rendement élémentaire de *disparition* d'un radical libre (chapitre A-IV).

$b(\text{RR})$, $b(\text{YZ})$: Rendements élémentaires de choc des *réactions* de radicaux libres :



f : Fraction du nombre de molécules sortant du réacteur et rentrant directement dans la chambre d'ionisation (chapitre B-I, § II).

$j(m^+, M)$: Intensité de l'ion de masse m , formé à partir de la molécule ou du radical M .

m : Masse moléculaire (chapitre B-I, § III).

s : Section efficace de pompage de la chambre d'ionisation (chapitre B-I, § III).

x, y, z : Coefficients stœchiométriques.

A : Aire d'une section du réacteur (chapitre A-II, § II).

B : Rendement global du réacteur (chapitre A-II, § V).

$\vec{B}, \overleftarrow{B}$: Rendements moyens du transréacteur et du rétro-réacteur (chapitre A-II, § V).

C : Concentration dans le préreacteur (chapitre A-II, § II).

L : Longueur réduite du réacteur (chapitre A-III, § I).

M : Molécule.

N : Débits en nombre de molécules ou de radicaux/seconde.

R : Radical libre formé dans une réaction de décomposition.

S : Surface du préreacteur (chapitre A-IV, § II).

$\bar{V}$: Vitesse d'agitation thermique des molécules ou radicaux (chapitre A-II, § II).

X : Molécule formée dans une réaction de décomposition.

Y, Z : Radicaux formés dans une réaction de décomposition.

α : Rapport du nombre de molécules décomposées au nombre de molécules initiales, dans le préreacteur (formule A-II-3).

β : Rapport du nombre de radicaux libres recombinaison, au nombre maximum de radicaux libres en l'absence de recombinaison, dans le préreacteur (formule A-IV-9).

θ : Degré de recouvrement d'une surface.

η : Fraction de surface que peuvent occuper les radicaux libres (chapitre A-IV, § V).

μ : Nombre moyen de chocs, que subit une particule, au cours de son séjour dans le préreacteur (chapitre A-IV, § II).

$\vec{v}_{im}, \vec{v}_i^n$: Moyennes d'ordre 1, n , des nombres de chocs

subis par les particules inertes, de type direct, au cours de la traversée du transréacteur (chapitre A-I, § III).

$\overleftarrow{v}_{im}$ et $\overleftarrow{v}_i^n$: Moyenne d'ordre 1, n , des nombres de chocs subis par les particules inertes de type inverse, au cours de la traversée du rétroreacteur (chapitre A-I, § III).

$\overrightarrow{v}_{sm}$ et $\overleftarrow{v}_{sm}$: Nombres moyens de chocs subis par les particules qui n'ont pas réagi, au cours de la traversée du transréacteur et du rétroreacteur (formules A-I-2).

$\overrightarrow{v}_{am}$, $\overleftarrow{v}_{am}$: Nombres moyens de chocs subis par les particules qui ont réagi, au moment de la réaction (formules A-I-3).

$\overrightarrow{v}_{pm}$, $\overleftarrow{v}_{pm}$: Nombres moyens de chocs subis par les produits d'une réaction de décomposition, avant de sortir du transréacteur et du rétroreacteur (formule A-I-4).

Indices

- a : qui se rapporte au moment de la réaction.
 b : qui se rapporte au réservoir de gaz.
 i : qui se rapporte aux particules inertes.
 l : qui se rapporte à la longueur l .
 o : qui se rapporte à un état de référence (ex. en l'absence de décomposition).
 p : qui se rapporte aux produits d'une réaction.
 s : qui se rapporte aux particules qui n'ont pas réagi.
 M : qui se rapporte à la molécule M .
 R : qui se rapporte au radical libre R .
 T : qui se rapporte à la température T .
 X, Y, Z : qui se rapporte à la molécule X , au radical Y ou Z .
 v : qui se rapporte au nombre de chocs v .

RÉSUMÉ

L'analyse du fonctionnement d'un réacteur cylindrique, en régime hétérogène, permet de le scinder en deux réacteurs chimiques fictifs et distincts. Le calcul du rendement du réacteur, en fonction du rendement de choc de la réaction chimique étudiée, devient alors possible. Lorsque la réaction produit des radicaux libres, la mesure du rendement de recombinaison des radicaux, à la sortie du réacteur, permet de calculer leur rendement de choc de disparition, les recombinaisons ayant lieu principalement sur les parois du récipient se trouvant en amont du réacteur.

Afin d'étudier le mécanisme de réactions de décomposition de molécules, et de recombinaison de radicaux libres dans un réacteur cylindrique long, nous avons

analysé les produits sortant du réacteur à l'aide d'un spectromètre de masse dont la chambre d'ionisation est située immédiatement en aval du réacteur.

Les produits stables sont analysés grâce à des étalonnages préalables.

Pour les radicaux libres par contre, la détermination des concentrations stationnaires dans la chambre d'ionisation, nécessite l'utilisation d'un bilan de matière.

Les formules qui lient le rendement du réacteur au rendement élémentaire de décomposition (chapitre A-II) et le rendement global de recombinaison au rendement élémentaire de recombinaison, permettent d'interpréter les résultats expérimentaux.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude des radicaux libres par résonance paramagnétique électronique

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 19 décembre 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ROUBAULT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 22 décembre 1961.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

P. IMBS.

A. CASSUTO

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 2^e TRIMESTRE, N^o D'ORDRE 3888, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N^o 4446. — 6-1962.



Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13^e Série, Tome 7, 1962